Studien

über

komplexe Chromverbindungen

Zur Chemie des Malachitgrüns

Franz Grammling

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0045

Studien

über

komplexe Chromverbindungen

Zur Chemie des Malachitgrüns

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Franz Grammling

aus Weigental (Württemberg).

Berlin 1909

Druck von W. Pormetter.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Herrn Prof. Dr. J. Sand, unter dessen liebenswürdiger Leitung ich die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Königl. Universität in München ausführte, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank. Ebenso danke ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer, sowie Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Übersicht über die Ergebnisse der Arbeit und Einteilung 4
Kapitel I. Über die Molekülgröfse des blauen Chlorids. Umwandlung des grünen Chlorids in das blaue . . 11
Darstellung des grünen und blauen Chromchlorids . . . 12
A. Neutralisation des blauen Chlorids. — Hydrolyse 14
Methode zur Bestimmung der Hydrolyse 15
Elektromotorisches Verfahren 16
Versuch 1 20
Berechnung der Einzelpotentialdifferenzen unter Annahme A: ($Cr_2^{\cdots}$) und B: ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) 22
Entwicklung der Potentialwerte als Funktion von x unter Annahme A (Nernstsche Gleichung) 24
unter Annahme B 25
Tabelle zu Versuch 1 26
Bestimmung der Flüssigkeitspotentialdifferenz 27
Tabellen zu Versuch 1 30
Berücksichtigung der Dissoziation 32
Weitere Versuche und Tabellen 34
Zusammenfassung 43
B. Bestimmung der Hydrolyse des blauen Chlorids durch Neutralisation mittels Kaliumjodidjodat 43
Theorie des kinetischen Verfahrens 44
Einfache Mengen Chlorid, Jodid und Jodat. Formel für den Gesamtverlauf der Reaktion unter Annahme A 45
Ausführung der Versuche. Herstellung der Lösungen 48
Einfache Mengen, Formel für Gesamtverlauf, Annahme B . . . 49
Formel für Endverlauf, Annahme A 51
Formel für Endverlauf, Annahme B 52
Doppelte Menge Jodkalium, Formel für Endverlauf, Annahme A 54
Formel für Gesamtverlauf, Annahme A und B 55
Dreifache Menge Jodkalium, Formel für Endverlauf, Annahme A 55
Formel für Gesamtverlauf, Annahme A und B 57
Doppelte Menge Kaliumjodat, Formel für Endverlauf, Annahme A 57
Formel für Gesamtverlauf, Annahme A und B 57
Doppelte Menge Chromchlorid, Formel für Endverlauf, Annahme A 59
Versuche und Tabellen 61
Stufenweise Neutralisation: Knickpunkte 80
Zusammenstellung der Jodidjodatversuche 83

Seite

Berechnung der Hydrolysenkonstanten
a) aus elektromotorischen Versuchen 84
b) aus kinetischen Versuchen 85
Zusammenfassung 86
C. Umlagerung des grünen Chlorids in das blaue 87
Spezifische Leitfähigkeit der beiden Chromchloride 87
Einwirkung von HCl auf die Umlagerungsgeschwindigkeit . . . 89
Versuche und Tabellen 94
Zusammenfassung 99
Kapitel II. Über das grüne Chromchlorid. — Hydrolyse . 100
Experimentelle Bestimmung der Hydrolyse 100
Berechnung der Versuche 101
Tabellen 103
Zusammenfassung 105
Kapitel III. Synthetische Versuche 107
Ausgangsmaterial 107
Basisches Zinkaminsalz der Reineckeschen Säure 108
Neue Darstellung des Oxotetraminchromrhodanids 111
Äthylendiaminverbindungen: Oxotriäthylendiaminchromrhodanid . 114
Sesquiäthylendiaminchromrhodanid 115
Basisches Zinkäthylendiaminsalz der Reineckeschen Reihe . . . 115
Isolierung des rotbraunen Körpers bei der Darstellung des Oxotetraminchromrhodanids 117
Weitere Versuche über Oxydation u. Komplexbildung in saurer Lösung 118
Oxydation und Komplexbildung in alkalischer Lösung. Chromdiacetopyridinhalogenide 119
Zusammenfassung 123
Kapitel IV. Über Malachitgrün 124
Darstellung des Carbinols 126
Spezifische Leitfähigkeit des Mono- und Disalzes 128
Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung 128
Gleichgewicht zwischen Monosalz und Salzsäure 128
Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten
a) indirekte Ermittlung der freien Salzsäure 128
Tabellen 130
Gleichgewichtskonstante 131
b) Bestimmung des Gleichgewichts aus der spez. Leitfähigkeit 132
Additive Berechnung; Erklärung der Differenz 133
Tabellen 133
Verwertung der im Gleichgewicht befindlichen Ausgangslösungen 134
Prüfung der Ergebnisse der Schnittpunktsversuche durch additive Berechnung der Leitfähigkeit 137
c) Gleichgewichtskonstante auf kyroskopischem Wege 138
Geschwindigkeit der Disalzbildung. — Tabellen 140
Zusammenfassung 148

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht begonnen, den inneren Zusammenhang zwischen Hydratationszustand und Farbe chemischer Verbindungen zu untersuchen. Es sollten Reaktionen studiert werden, bei denen Hydrate im allgemeinsten Sinne des Wortes Wasser verlieren und dabei gleichzeitig eine Änderung ihres Farbcharakters erfahren. Fälle dieser Art finden sich vielfach auf dem Gebiete der anorganischen und auf dem der organischen Chemie. Es sollen speziell zwei Dehydratationsvorgänge miteinander verglichen werden, deren Analogie zunächst nur eine formelle zu sein scheint.

Die erste Reaktionsfolge betrifft die Bildung eines Farbsalzes der Triphenylmethanreihe. Das farblose Carbinol (I) des Malachitgrüns von der Konstitution

$$C\begin{matrix}-OH\\-C_6H_5\\=\left(C_6H_4-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2\end{matrix}$$

addiert in der Kälte 1 Molekül Chlorwasserstoff, es entsteht zunächst ein farbloses Salz (II), das sich langsam in der Lösung umwandelt in das echte Farbsalz (III). Beim Übergang des farblosen Salzes in das farbige Chlorid tritt 1 Molekül Wasser aus. Wendet man absichtlich nicht die rationellen Konstitutionsformeln der organischen Chemie, sondern mehr schematische Bilder an und bezeichnet man mit R_1 die Gruppe $-C_6H_5$, mit R_2 die Gruppe $-C_6H_4N=(CH_3)_2$, so ergibt sich für den Gesamtvorgang die folgende Umsetzungsgleichung:

$$\underset{\text{I}}{C_{R_1(R_2)_2OH}} + HCl = \underset{\text{II}}{C_{R_1(R)_2OH \cdot HCl}} - H_2O = \underset{\text{III}}{C_{R_1(R_2)_2Cl}}$$

farblos — farblos → Dehydratation → farbig

Ein zweiter, formell analoger Vorgang ist der Chemie der Chromisalzhydrate entnommen. Das blaue Dihydroxotetraaquochromichlorid[1]) (1) verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure und zwar mit 2 Molekülen zu blauem Hexaaquochromichlorid[2]) (2). Dieses Hexaaquosalz kann 2 Moleküle Wasser verlieren, wobei unter Farbwechsel nach grün Dichlorotetraaquochromichlorid (3) entsteht.

$$\underset{(1)}{Cr(H_2O)_4(OH)_2Cl} + 2\,HCl$$

$$= \underset{(2)}{Cr(H_2O)_4(OH\,H)_2Cl_3} - 2\,H_2O = \underset{(3)}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl}$$

blauviolett → Dehydratation → grün

Die beiden hier skizzierten Reaktionen scheinen zunächst nur eine mehr äufserliche Ähnlichkeit zu haben, wohl auch aus dem Grunde, weil die organische Chemie bei dem Carbinol (I) über die Art der Gruppierung der Gruppen R_1 und R_2 und des Hydroxylrestes um das zentrale Kohlenstoffatom sehr wohl begründete und sichere Aufschlüsse zu erteilen vermag, während dagegen bei dem Dihydroxochromisalz (1) die Bindungsart der 4 Wassermoleküle an das Chromatom rein valenzchemisch schwer zu erklären ist. A. Werner nimmt an, dafs die 4 Wassermoleküle durch Nebenvalenzen an das Chlor-

[1]) Privatmitteilung von A. Werner an J. Sand. Ber. 40/I 272 und 40/II 4088 (1907).

[2]) In der Literatur findet man die Farbe dieses Chlorids teils als violett, teils als graublau (Werner und Gubser), teils als blau bezeichnet. Mit dem Namen violettes Chromchlorid ist aber bereits das wasserfreie Chromchlorid belegt. Zutreffender wäre vielleicht die Benennung „rotviolett" für das wasserfreie, „blauviolett" für das Hydrat. Das letztere ist in dieser Arbeit der Einfachheit halber kurz als blaues Chlorid bezeichnet.

atom gebunden sind. Sowohl die organische Hydroxylverbindung, wie das anorganische Hydroxosalz addieren Salzsäuren. In beiden Fällen können die Additionsverbindungen Wasser abspalten, wobei Farbwechsel auftritt. In beiden Fällen entstehen so Endprodukte, die Halogen in eigentümlicher Bindung enthalten. Nach der älteren Chinontheorie ist im echten Farbsalz (III) das Chlor nach der Art $-N\begin{matrix}-Cl\\(CH_3)_2\end{matrix}$ an Stickstoff gebunden. Die neuerdings von A. v. Baeyer entwickelte Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe bringt das Halogenatom im Farbsalz in nahe Beziehung zum Kraftfeld des zentralen Kohlenstoffatoms. Nach dieser Theorie ist eine neue eigenartige Bindungsart des Chlors an das Kohlenstoffatom angenommen: $\gtrless C$ —∿∿— Cl und vielleicht ist die Festigkeit dieser $\gtrless C$ —∿∿— Cl-Bindung mit innerer Berechtigung vergleichbar der Bindefestigkeit der intrakomplexen Chloratome im Chromisalz. Dynamisch wäre die Chlorbindung im Farbsalz (III) schwächer als die der Chlorogruppen im grünen Chromchloridhydrat. Die vorliegende Arbeit wurde nun mit der Absicht in Angriff genommen, zu untersuchen: Bestehen Gleichgewichte in Lösung zwischen der farblosen Carbinolsalzsäureverbindung und dem farbigen Dehydratationssalz einerseits, und zwischen dem blauen und grünen Chromchloridhydrat andererseits? Die Lage dieser Gleichgewichte im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sollte zahlenmäſsig ermittelt werden und zwar durch Messung von je zwei entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Dieses Endziel konnte noch nicht erreicht werden. Denn bei den vorbereitenden Untersuchungen ergaben sich unerwartete Zweifel über die Molekülgröſse des blauen Chromchloridhydrates. Diese neue Frage verlangte nun eingehendere experimentelle Untersuchung. Das Studium über die Salze der Malachitgrüngruppe trat daher mehr in den Hintergrund und es muſste auf zahlenmäſsige Ermittelung der oben angedeuteten Hydratationsgleichgewichte vorläufig verzichtet werden. Die Resultate dieser Arbeit seien nun im Folgenden

kurz angedeutet. Gleichzeitig soll damit eine Übersicht über die Anordnung des experimentellen Materiales in dieser Abhandlung gegeben werden.

Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeit.

Kapitel I. Im Laufe der Untersuchungen stellten sich Zweifel ein, ob die beiden Chromtrichloridhydrate der allgemeinen Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wirklich im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen. Nach A. Werner besitzen beide Salze bezw. die Konstitution

Blaues Salz [1])	Grünes Salz
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

Es ist allgemein anerkannt, dafs diese Formulierungen den Charakter der beiden Salze sehr gut zum Ausdruck bringen. Insbesondere geben sie Rechenschaft von der verschiedenen Fällbarkeit des Halogens in beiden Salzen. Sie stehen auch in sehr guter Übereinstimmung mit der Gröfse der molekularen Leitfähigkeit beider Salze und mit der experimentell gefundenen Bindefestigkeit der Wassermoleküle.

Ob die vier festgebundenen Wassermoleküle im grünen Salz und die sechs HO-Gruppen des blauen Salzes auch in wäfsriger Lösung noch unverändert in den Chromkationen vorhanden sind, ist experimentell noch nicht einwandfrei nachgewiesen. Die beiden festen Salze zeigen aber nahezu die gleiche Farbnuance wie ihre beiderseitigen Lösungen, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs in den Lösungen Hydrationen mit vier bezw. sechs Wassermolekülen vorhanden sind. Die Molekülegröfse der beiden Chromchloride ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, denn der Nachweis, der im Folgenden auf indirekte Weise erbracht werden soll, dafs eine Lösung des blauen Hexaaquosalzes ein sechswertiges Kation der Formel

---

[1]) Nach dem Ergebnis dieser Arbeit ist das blaue Chlorid bimolekular, der Einfachheit halber soll aber zunächst die monomolekulare Formel beibehalten werden.

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr}(H_2O)_n$ enthält, kann durch kryoskopische Messungen kaum mit genügender Sicherheit geführt werden: Wenn auch das Thermometer in der gefrierenden Lösung des Salzes $\frac{m}{3,5}$ statt $\frac{m}{4,0}$ ergibt, so würde man doch geneigt sein, den Unterschied von 12% zwischen berechneter und gefundener osmotischer Wirkung einer unvollständigen elektrolytischen Disoziation zuzuschreiben. Die genauere Untersuchung der beiden Salze führte indes zu dem Resultat, dafs das blaue Chlorid nicht isomer ist mit dem grünen, sondern ein polymeres darstellt. Es kommt ihm somit die Formel $Cr_2Cl_6(H_2O)_{12}$ zu; in wäfsriger Lösung ionisiert es sich, wenn man zunächst von der Hydrolyse absieht, nach der Gleichung:

$$Cr_2Cl_6(H_2O)_x \rightleftharpoons Cr_2(H_2O)_y^{\cdot\cdot\cdot} + 6\ Cl'.$$

Das grüne Salz wurde in Übereinstimmung mit Werner als monomolekular gefunden. Die Mefsmethoden, die zu dem unerwarteten Resultate führten, waren folgende:

A. Es wurde auf elektrischem Wege durch Messen von elektromotorischen Kräften passend kombinierter Konzentrationsketten für $H^{\cdot}$-Jonen untersucht, wie sich die Konzentration der $H^{\cdot}$-Jonen ändert, wenn man Lösungen von blauem Salz mit Natronlauge allmählich neutralisiert. Man bleibt so im Gebiet klarer Lösungen, auch wenn man pro 1 Atom Chrom 2 Moleküle Natronlauge zugegeben hat. Die Änderung der $[H^{\cdot}]$ mit wachsendem Laugenzusatz gab dann einen Einblick in die Zusammensetzung der reagierenden Jonengattungen. Auf Grund des Massengesetzes ergab sich dann, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll, dafs in einer Lösung von blauem Salz eine Kation mit 2 Chromatomen vorhanden sein mufs.

B. Das blaue Salz läfst sich ebenso, wie durch Natronlauge mittels einer aus Kaliumjodid und Kaliumjodat passend gemischten Lösung neutralisieren, ohne dafs Niederschlagsbildung eintritt. Es entsteht freies Jod und die Geschwindigkeit der Jodbildung wurde gemessen. Bei der Anwendung der Theorie der chemischen Kinetik ergab sich wie bei A., dafs

das blaue Salz ein Dichromkation mit 6 positiven Ladungen enthält.

C. Das grüne Salz, dem nach Werner und eigener Untersuchung die Formel $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ zukommt, erfährt, in Wasser gelöst, eine relativ langsame Umwandlung, deren Endprodukt blaues Salz ist. Lange bekannt war schon, dafs die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Zusatz von Salzsäure verlangsamt, also negativ katalytisch beeinflufst wird. Auch diese Erscheinung konnte theoretisch berechnet werden, aber Theorie und Versuch zeigten wieder nur dann quantitative Übereinstimmung, wenn für das blaue Salz die Dichromformel eingeführt wurde.

Kapitel II. Die Untersuchung der Hydrolyse des grünen Chromchlorids nach derselben Methode wie unter A.: Verfolgung der allmählichen Neutralisation mittels Natronlauge durch elektrische Messungen, führte zu dem Resultat, dafs sich hier zwei hydrolitische Vorgänge teilweise superponieren. Die Berechnung der Versuche führte zur Annahme der monomolekularen Formel.

Kapitel III. Es war eine Nebenabsicht der Untersuchung, die Geschwindigkeiten der Hydratation analoger Komplexsalze in Lösung zu vergleichen. Es war, wie unter I. C. angedeutet, eingehend untersucht worden die Schnelligkeit der Hydratation des grünen Salzes.

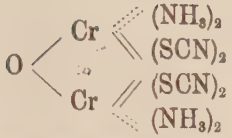
$$CrCl_2(H_2O)_4Cl + 2\,H_2O = Cr(H_2O)_6Cl_3.$$

Nun sollte festgestellt werden, ob ähnliche Hydratreaktionen sich chemisch-kinetisch messen lassen. Zu diesem Zwecke war es erwünscht, neue Chromverbindungen herzustellen etwa von der Art

$Cr(SCN)_2(H_2O)_4$ oder $CrCl_2(NH_3)_4Cl$ oder $Cr(SCN)_2(Am)_4Cl$,

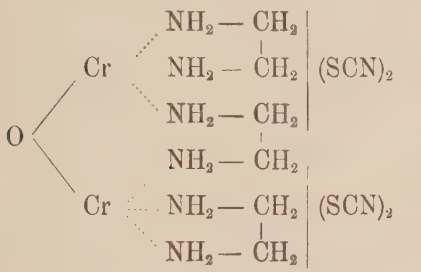
um die Umsetzungsgeschwindigkeiten zur Hexaaquo- bezw. Diaquotetraminverbindung vergleichen zu können. Es schien möglich, als Ausgangsmaterial den von J. Sand und O. Burger[1]) erhaltenen Körper der Konstitution

[1]) Ber. 39. 1771 (1906).



zu wählen, welcher im Laufe der Untersuchungen auf eine neue Art, nämlich direkt aus wasserfreiem Chromchlorür und amylalkoholischer Rhodanammonlösung durch Einleiten von Stickoxyd und spätere Behandlung mit Ammoniak dargestellt wurde. Aufserdem wurden noch folgende neue Verbindungen isoliert.

$Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\Big|\ Zn\begin{matrix}(NH_3)_2\\OH\end{matrix}$ Basisches Diaminzinksalz der Reineckeschen Säure: neben dem Oxotetraminchromrhodanit erhalten, bei dessen Darstellung aus zinkhaltigem Material.



Oxotriaethylendiaminchromrhodanit; erhalten bei der Oxydation von Chromorhodanitrhodanammon (aus käuflichem Chromchlorür) mittels Stickoxyd und Versetzen mit Äthylendiamin.

$Cr\,(en)_{\frac{3}{2}}\,(SCN)_3$ Sesquiäthylendiaminchromirhodanit, erhalten aus dem Filtrat des vorhergehenden Körpers durch Versetzen mit Alkohol und Äther.

$Cr\begin{matrix}en\\(SCN)_4\end{matrix}\Big|\ Zn\begin{matrix}OH\\en\end{matrix}$ Basisches Äthylendiaminzinksalz der Reineckeschen Säure erhalten durch Oxydation von Chromrhodanitrhodanammon mittels Stickoxyd bei Gegenwart von Zinksalz und Behandeln mit Äthylendiamin.

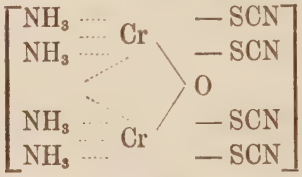
$Cr\begin{matrix}(CH_3CO_2)_2\\Pyridin\end{matrix}\Big|\ J$ Diacetopyridinchromijodid

$Cr\begin{matrix}(CH_3CO_2)\\Pyridin\end{matrix}\Big|\ Br$ Diacetopyridinchromibromid

$Cr\begin{matrix}(CH_3CO_2)\\Pyridin\end{matrix}\Big|\ Cl$ Diacetopyridinchromichlorid.

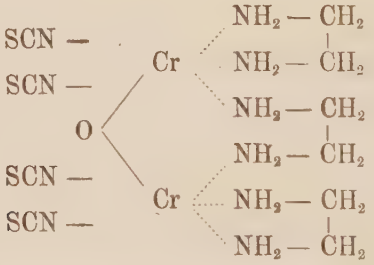
Das Jodid und Chlorid wurden gleichzeitig erhalten durch Oxydation von Chromoacetat, Salzsäure bei Gegenwart von

viel Pyridin mittels Jod. Aus dem Filtrat von beiden wurde das Bromid erhalten durch Zusatz von Brom. Die analytische gefundene Zusammensetzung der Verbindungen ist interessant im Hinblick auf die Anschauung A. Werners. Die schon früher von J. Sand und O. Burger dargestellte Verbindung $Cr_2O(SCN)_4(NH_3)_4$, das Oyotetraminchromirhodanid, wird man konstitutionell in folgendem Sinne auflösen:



Die Koordinationszahl 6 wird hier also nicht erreicht.

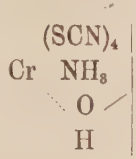
Bei der entsprechenden Äthylendiaminverbindung steht allerdings die Formel:



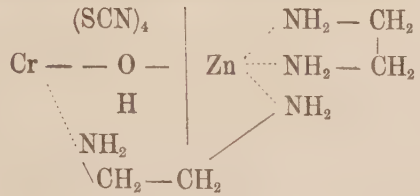
mit der Wernerschen Theorie im Einklang, wenn man annimmt, dafs ein Sauerstoffatom gleichzeitig zwei Koordinationsstellen zweier Zentralatome absättigen kann.

Die isolierten Zinkverbindungen könnte man geneigt sein, als Derivate der Reineckeschen Säure aufzufassen, doch müfste dann normalerweise auf 1 Chrom $^1/_2$ Zink treffen, nach der Formel $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2Zn$. Da aber auf 1 Chrom stets 1 Zink gefunden wurde, ist diese Auffassung nicht mit Sicherheit zu halten, wiewohl die Verbindungen im Vorstehenden als basische Zinksalze bezeichnet wurden, es mufs vielmehr darauf verzichtet werden, diese Zinkverbindungen irgendwie streng konstitutiv zu deuten. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs hier basische Salze etwa von der Art der „Olsalze“ vorliegen, die Werner in der Kobaltireihe eingehend

untersucht hat. In diesem Falle müfste man ihnen folgende Formulierung geben:



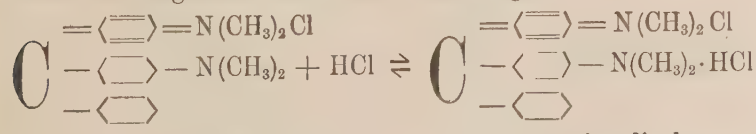
In Übereinstimmung damit wäre die äthylendiaminhaltige Zinkverbindung folgendermafsen zu schreiben:



Der jetzige Stand der Untersuchung genügt aber nicht, um diese Formel als bewiesen hinzustellen. Sie soll nur ein Versuch sein, die eigentümliche Zusammensetzung dieser Salze zu deuten.

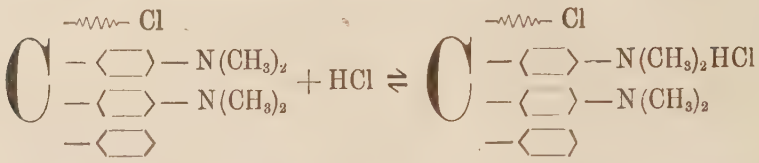
Kapitel IV. Durch eine Untersuchung von J. Sand über Salze der Kristallviolettgruppe war es wahrscheinlich geworden, dafs bei der langsamen Addition von Salzsäure an das Farbsalz des Kristallvioletts ein „Trisalz“ entsteht, das identisch war mit dem farblosen Trisalz der Carbinolbase. Das Ergebnis dieser Arbeit gründete sich auf chemisch-kinetische Messungen der Geschwindigkeitsgröfsen der Salzsäureaddition einerseits an das echte Farbsalz, andererseits an das von Hantzsch isolierte farblose Monosalz des Carbinols. Ähnliche Untersuchungen sollten zunächst bei dem einfacher gebauten Malachitgrün ausgeführt werden. Wir beschränken uns aber auf die Reaktion: Farbsalz + Salzsäure ⇌ Farbdisalz.

Nach der älteren Chinontheorie wird die untersuchte Reaktion dargestellt durch die Beziehungen



Farbsalz — Ammoniumdisalz.

Nach neuerer Theorie A. v. Baeyers wäre die Formulierung des untersuchten Gleichgewichts:



Es konnte durch Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden, dafs tatsächlich ein Dichlorid im weitesten Sinne des Wortes sich bildet und es konnte die Lage des Gleichgewichts bestimmt werden. Es ist möglich, dafs das rechts stehende Disalz noch ein Molekül Wasser mehr enthält als in den Formulierungen angegeben ist. Die Formeln mufsten dann konstitutionell natürlich anders geschrieben werden. Die Entscheidung konnte im Gegensatz zu den Studien in der Kristallviolettreihe deshalb nicht getroffen werden, weil es nicht, wie beim Kristallviolett, gelungen ist farblose Additionsprodukte des Malachitgrüncarbinols zu erhalten; deshalb konnten diese Messungen nicht für die Lösung des Problems verwertet werden, inwieweit eine Beziehung zwischen Hydratationszustand und Farbcharakter besteht.

Kapitel I.

Über das blaue Chromchloridhydrat. Umwandlung des grünen Chlorids in das blaue.

Über die verschiedenen Chromchloridhydrate ist in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts viel gearbeitet worden[1]). Insbesondere ist die Isomerie der beiden Chromchloridhexahydrate von der stöchiometrischen Formel $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ im Anschlufs an eine grundlegende Untersuchung von A. Werner und A. Gubser[2]) oft und eingehend behandelt worden. Die Arbeiten der verschiedensten Forscher[3]) haben immer wieder die Zweckmäfsigkeit der beiden Formeln bestätigt, die Werner für die zwei isomeren Chromtrichloridhexahydrate aufstellte.

Grünes Chromtrichloridhexahydrat.	Blaues Chloridhydrat.
$Cr[Cl_2(H_2O)_4]\,Cl' + 2\,H_2O$	$Cr[(H_2O)_6]\,Cl_3'''$

Die beiden Salze unterscheiden sich, abgesehen von den Kristall- und Lösungsfarben hauptsächlich durch die Art der Ionisierung und durch die Festigkeit der Wasserbindung; und gerade diese Unterschiede, die sich aus den chemischen Reaktionen und aus dem physikalisch-chemischen Verhalten der beiden Salze ergeben, kommen in den Wernerschen Formu-

---

[1]) Moberg, J f. pr. Ch. 29. 175 (1843); Recoura, Ann. Chim. Phys. 10. 21. Neuere Arbeiten: Recoura, Ann. Chim. Phys. (6) 10. 39 (1887); Comt. rend. 120, 1337 (1895); 102, 922. 515, 548, 865. — C. Bl. 1894 II Godefroy, Comt. rend. 105 (1885).

[2]) A. Werner und A. Gubser, Ber. 34, 1579 ff. (1901).

[3]) A. Werner und K. Huber, Ber. 39, 329 (1906); Weinland und Krebs, Ztschr. f. anorg. Chem. 48, 251 (1906); J. Olie jr., Ztschr. f. anorg. Chem. 51, 29 (1906); 52, 62 (1907).

Umfassende Zusammenstellung der Literatur über Chromsalze siehe A. Werner, Ber. 40, 15 ff. (1907).

lierungen in vorzüglicher Weise zum Ausdruck. Alle diese Forscher, auch Niels Bjerrum[1]), der in letzter Zeit eingehende Untersuchungen veröffentlicht hat, legen ihren Arbeiten die monomolekulare Formel des blauen Chlorids zu Grunde. Es soll im Folgenden der Beweis erbracht werden, dafs das blaue Salz in Lösung polymer ist und zwar auf Grund von Untersuchungen über die Hydrolyse des Salzes. Zunächst einige Angaben über die Darstellung des bei den Untersuchungen verwendeten grünen und blauen Chlorids.

Darstellung des grünen und blauen Chromchloridhydrats.

Bei der Darstellung der beiden Salze wurde nach der Methode von Recoura[2]), bezw. von Werner und Gubser[3]) verfahren.

Das grüne Chlorid wurde gewonnen durch Einleiten von Salzsäure in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Chromchlorid (erhalten aus Chromsäure und Salzsäure unter Zugabe von etwas Alkohol und Kochen der Lösung), unter starker Kühlung und Stehenlassen während einiger Tage. Das ausgeschiedene Salz wurde dann auf Ton abgepreſst, 24 Stunden im Exsiccator getrocknet, mit Aceton zerrieben und gewaschen und nochmals getrocknet. Die Analyse ergab:

Ber.:	Gef.:
Cl 39,90 %	40,03 %
Cr 19,55 %	19,80 %

Das blaue Chlorid wurde zunächst erhalten durch Kochen von grünem Chlorid am Rückflufskühler mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und darauffolgendes Einleiten von Salzsäuregas bei 0° bis 5° (Werner). Da jedoch diese Arbeitsweise eine geringe Ausbeute liefert und schon wegen der langwierigen Darstellung des grünen Chlorids viel Zeit

[1]) Ztschr. phys. Chim. 59, 336 und 581 ff. (1907).
[2]) Comt. rend. 102, 515.
[3]) Ber. 34, 1579 ff. (1901).

erfordert, wurde bei den späteren Versuchen nach der von Higley abgeänderten Vorschrift gearbeitet[1]), was sich als sehr zweckmäfsig erwies. Die Darstellung des blauen Salzes nach Bjerrum[2]): Fällen von Chromnitrat (anstatt Chromalaun — Higley) mit Salzsäuregas bei 0° bis 5° dürfte sich vielleicht noch besser empfehlen. Die Analyse ergab:

Ber.:		Gef.:
Cl 39,90%		39,73%
—	ein älteres Präparat	39,50%

Die Abweichung namentlich des letzteren Wertes erklärt sich leicht aus der grofsen Zerfliefslichkeit des blauen Salzes. Es wurde deshalb in verschlossener Flasche über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Bjerrum[3]) gibt indes neuerdings an, dafs das blaue Salz über konz. Schwefelsäure im Laufe der Zeit sein komplex gebundenes Wasser zum Teil verliert und dabei langsam eine rote Farbe annimmt. Er empfiehlt ca. 85%ige Schwefelsäure zu nehmen. Über Entwässerung des blauen Chlorids hat auch Olie jr.[4]) Versuche angestellt. Wie wichtig es ist, Wasser auszuschliefsen, geht daraus hervor, dafs bei Gegenwart von wenig Feuchtigkeit das blaue Chlorid schon nach wenigen Wochen eine grüne Färbung zeigt, also offenbar seine Konstitution verändert. Bjerrum erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, dafs sich oberflächlich beim feuchten Salz eine konzentrierte Lösung bildet, in welcher das Gleichgewicht auf Seite des grünen Salzes liegt.

Aufser der Gewichtsanalyse wurden zum Vergleich auch Leitfähigkeitsversuche herbeigezogen, die in guter Übereinstimmung mit den Angaben Werners gefunden wurden. (Tabelle der spezifischen Leitfähigkeit siehe Seite 88.)

[1]) C. Bl. 1904 II 502.
[2]) Ztschr. phys. Chem. 59, 536 ff. (1907).
[3]) Ber. 40 II 2915—23 (1907).
[4]) Ztschr. anorg. Chem. 52, 62 (1907).

A.

Bestimmt man die spez. Leitfähigkeit von Systemen blaues Chlorid-Salzsäure oder grünes Chlorid-Salzsäure, so ergeben sich gewisse Abweichungen der additiv berechneten Werte gegenüber den experimentell gefundenen, die qualitativ erklärt werden können als Folge einer zurückgedrängten Hydrolyse. In der Tat zeigt eine wäfsrige Lösung des blauen oder grünen Salzes eine relativ stark saure Reaktion. Bemerkenswert ist es auch, dafs beim Zusatz von Natronlauge zur Lösung des blauen Salzes nicht etwa Niederschlagsbildung eintritt: Die Farbe der Lösung verschiebt sich mehr und mehr nach grün, sie bleibt aber zunächst vollkommen durchsichtig, bis auf 1 Chrom 1 Molekül Natronlauge zugefügt wurde. Gibt man immer mehr Natronlauge zu, so zeigt sich eine opalisierende Trübung der Flüssigkeit, die Ausfällung des bekannten Chromhydrogels, beginnt aber erst, wenn auf ein Chrom zwei und mehr Moleküle Natronlauge zugegeben sind. Diese ganze Erscheinung deutet darauf hin, dafs in der Lösung des blauen Salzes durch Hydrolyse ein sehr leicht lösliches basisches Salz vorhanden sein mufs; durch Zugabe von Natronlauge wird die infolge von Hydrolyse entstandene Salzsäure immer mehr abgestumpft und durch Gleichgewichtsverschiebung müssen sich immer neue Mengen des löslichen Hydroxosalzes bilden. Nun hat Pfeiffer und Werner[1]) zahlreiche sogenannte Hydroxosalze isoliert, die im allgemeinen die Gruppierung Me — OH innerhalb eines Komplexes enthalten. Es lag die Annahme nahe, dafs auch hier ein solches Hydroxosalz in der durch Natronlauge abgestumpften grünen Lösung sich in immer gröfserer Konzentration ansammelt, und es war nun zu entscheiden, ob dieses Hydroxosalz in der Lösung die Zusammensetzung hat

$$Cr\begin{matrix}OH\\(H_2O)_5\end{matrix}\Big|Cl_2 \qquad \text{oder} \qquad Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\Big|Cl.$$

Diese Entscheidung wurde durch folgende Messungen erbracht.

---

[1]) Ber. 1906.

Dafs primär Hydrolyse nur an einer Valenz eintritt, dafs also Hydroxosalz (I) sich in der Lösung bildet, konnte schon sehr wahrscheinlich gemacht werden bei der Verfolgung der stufenweisen Neutralisation durch Lauge mittels Leitfähigkeitsmessung. Hier ergab sich in Übereinstimmung mit Bjerrum zuerst eine Abnahme der Leitfähigkeit im Gebiet des ersten Äquivalents, weil durch die Hydroxylionen der Natronlauge Wasserstoffionen weggenommen werden. Im Gebiete des zweiten Äquivalents bewirkt Zusatz von Natronlauge nur noch geringe Verminderung der Leitfähigkeit und im Gebiet des dritten steigt sie infolge der nun vorhandenen Hydroxylionen an. Es hängt dabei natürlich ganz von dem Verhältnis der Konzentration der Natronlauge zum Chromchlorid ab, wie die Kurve sich gestaltet, d. h. wie die, nach dem ersten und zweiten Äquivalent zu erwartenden Knickpunkte in der Kurve sich markieren.

Anstatt mit Natronlauge kann man auch mit einer Mischung aus Kaliumjodid und Kaliumjodat Chromchlorid neutralisieren und den Verlauf der Neutralisation durch Titration des gebildeten Jods verfolgen. Näheres hierüber s. S. 43. Man findet dann an der Stelle $x = 1$ ebenfalls einen Knickpunkt in der Kurve. (x = Anzahl der Moleküle Natronlauge pro 1 Atom Chrom.)

Am geeignetsten jedoch zur Bestimmung der Hydrolyse erschien die elektromotorische Methode, deren Anwendungsmöglichkeit sich aus folgenden Überlegungen ergibt. Zur quantitativen Messung der Hydrolyse eines Salzes eignet sich im allgemeinen jede Methode, die es gestattet, Wasserstoffione in geringer Konzentration zu messen, denn der relative Betrag der Hydrolyse ist meist ein sehr geringer. In einer 0,1 molaren Lösung des blauen Salzes ist die Konzentration der durch Hydrolyse sich bildenden Wasserstoffione der Gröfsenordnung nach etwa gleich 0,0005 Mole pro Liter. In einer mit Natronlauge versetzten Lösung ist die Konzentration der Wasserstoffionen noch viel kleiner. Die Messung der Änderung der an sich kleinen Konzentrationswerte ist aber sehr wohl möglich auf elektromotorischem Wege.

Die Grundlage für das elektromotorische Verfahren bildet die Nernstsche elektroosmotische Theorie: Hat man 2 Platinelektroden, beide umspült von gasförmigem Wasserstoff und beide eintauchend in zwei Lösungen der Wasserstoffionenkonzentration c_1 und c_2, und stellt man Kommunikation zwischen den beiden Lösungen mittels einer Zwischenlösung her, so ist, wenn man von der sogenannten Flüssigkeitspotentialdifferenz absieht, die Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinelektroden

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt,}$$

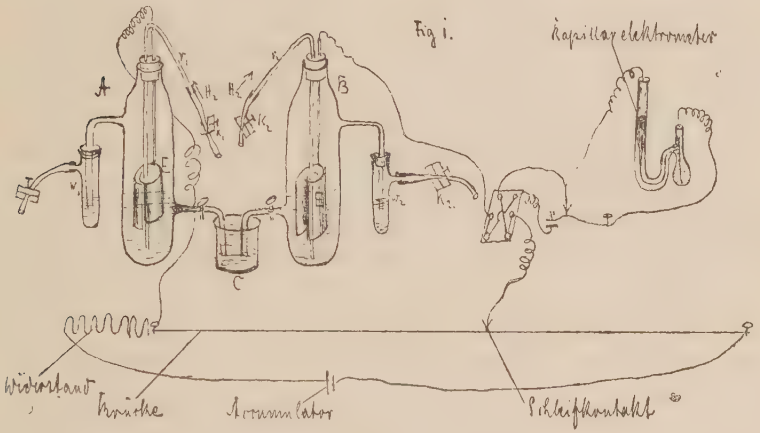
wobei n die Wertigkeit des betreffenden Ions, c_1 und c_2 seine Konzentrationen in den beiden Lösungen bedeuten.

Es wurden in zwei Elektrodengefäfsen mit Platinelektroden gleiche Chromchloridlösungen gebracht und beide durch eine Flüssigkeitsbrücke derselben Art leitend verbunden. Läfst man die Platinelektroden von gasförmigem Wasserstoff umspülen, so wird sich zwischen ihnen keinerlei elektromotorische Kraft äufsern. Gibt man indes auf der einen Seite Natronlauge zu, so wird dadurch die Konzentration der Wasserstoffionen verringert und es tritt eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden auf, die mit steigendem Laugenzusatz wächst und deren Gröfse wie angegeben

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt}$$

beträgt, wobei n wieder (für Wasserstoffionen) = 1 zu setzen ist. Die Messung der Potentialwerte geschah nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode in folgender Weise (s. Fig. 1). A und B sind die Elektrodengefäfse, welche die Lösungen aufnehmen sollen. C dient als Verbindungsgefäfs. A und B sind 20 cm hoch und haben 3,5 cm Lichtweite. Die Hähne sind in solcher Höhe angebracht, dafs sie bei Füllung mit 30 ccm reichlich überdeckt sind. Zur Füllung selbst gieſst man zuerst Lösung in C, erzeugt bei geschlossenen Hähnen in A und B ein schwaches Vakuum und läfst dann durch vorsichtiges Öffnen der Hähne die Lösung so weit aufsteigen,

dafs die Bohrung der Hähne noch gefüllt wird. Dann gibt man in B mit der Pipette genau 30 ccm in A links ca. 30—40 ccm Lösung zu, so dafs 100 ccm für jeden Versuch ausreichen. A, B und C enthalten somit Lösung derselben Konzentration. Durch die Röhren r wird Wasserstoff zugeleitet, der in alkalischer Permanganatlösung gewaschen ist und durch Wasserverschlüsse w entweicht. Zu- und Ableitungen sind mit Klemmschrauben k versehen. In die Lösungen tauchen etwa bis zur Hälfte die platinierten Platinelektroden E ein.



Es ist darauf zu achten, dafs in den Verbindungsröhren mit den Glashähnen sich keine Glasblasen befinden, die sich sonst leicht in die Hähne verschieben und in der engen Bohrung die (leitende) Flüssigkeitskette unterbrechen. Hat man sich überzeugt, dafs die Gummistopfen dicht schliefsen, so leitet man (Hähne geschlossen!) etwa 20—30 Minuten durch A und B einen lebhaften Wasserstoffstrom. Wenn alle Luft verdrängt ist und die Elektroden mit Wasserstoff gesättigt sind, schliefst man zuerst die Zuleitung k_1 und dann k_1, um keinen Überdruck zu haben, öffnet dann die Hähne und mifst. Als Nullinstrument dient ein Kapillarelektrometer. Ist durch Verschieben des Schleifkontaktes auf der Brücke Nullstellung erreicht, so schliefst man zuerst die Hähne und leitet dann nochmal Wasserstoff durch. Eine zweite Messung nach 5 bis

10 Minuten ergibt gewöhnlich einen konstanten Wert, der bei gleichen Lösungen rechts und links theoretisch gleich Null sein soll, was sich bei sorgfältigem Arbeiten (peinlichem Reinigen der Elektroden und Gefäfse) meist auch sehr nahe erreichen läfst. Ist Konstanz erreicht, so öffnet man bei geschlossenen Hähnen und Klemmschrauben das rechte Gefäfs B durch Lüften des Gummistopfens und gibt rasch mittels Pipette 1—2 ccm Lauge zu, setzt den Stopfen wieder gut ein, leitet 4—5 Minuten lang rechts einen lebhaften, links einen langsamen Wasserstoffstrom durch, und mifst in der angegebenen Weise wieder. Ist der Wert nach 3 Minuten konstant, so setzt man neue Lauge zu. Beim Öffnen der Hähne fliefst immer eine durch die Niveaudifferenz von B und C bedingte Menge Flüssigkeit aus. Sie betrug, wie durch blinde Versuche festgestellt wurde, im Mittel ca. 0,5 ccm. Um allzu grofse Schwankungen zu vermeiden, sind k_1 und k_2 immer gut zu schliefsen und Berührungen des Gefäfses B, während die Hähne geöffnet sind, möglichst zu vermeiden. Die Ausflufsmenge 0,5 ccm pro eine Hahnöffnung wurde bei Berechnung der jeweiligen Konzentration berücksichtigt. Die kleinen Ungenauigkeiten, die dem Wert 0,5 im einzelnen Falle anhaften, üben auf das Endresultat fast keinen Einflufs aus, weil mit dem Chromchlorid ja immer auch die entsprechende Menge Lauge ausfliefst, das Verhältnis zwischen beiden also nicht geändert wird. Die benützte Brücke besafs einen Widerstand von 2,52 Ohm. Als Vergleichselement diente ein Akkumulator. Wegen der Kleinheit der Potentialdifferenzen wurde die Brücke durch einen vorgeschalteten Widerstand von 19,95 Ohm verlängert. Die bei einem durch äufseren Gesamtwiderstand von 22,47 Ohm vorhandene Spannung des Akkumulators wurde durch ein Präzisionsvoltmeter bestimmt. Betrug diese e (meist = 2,0) Volt, und war bei der Nullstellung des Elektrometers die Brückenstellung 1 mm, so war

$$\pi = \frac{1}{1000} \cdot \frac{2{,}52}{22{,}47} \cdot \text{e Volt.}$$

Die folgende Tabelle 1 enthält die Resultate eines Versuches. Die x-Werte bedeuten die auf 1 mol. Chromchlorid

treffenden Mole Natronlauge unter Berücksichtigung der bei der Messung jedesmal ausfliefsenden Menge Flüssigkeit.

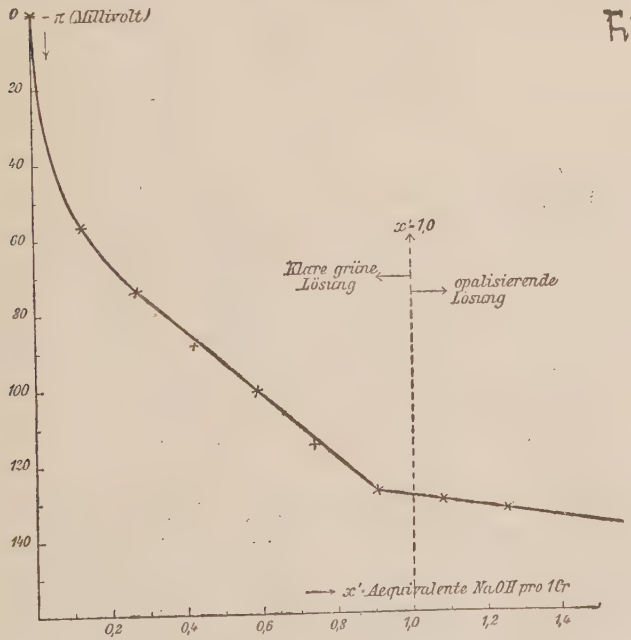
Tabelle 1.

Auf 30,0 cm³ $CrCl_3$ (0,09731 molar) n cm³ NaOH (0,1666 molar); x′ = korrigierte Molenzahl NaOH pro 1 mol $CrCl_3$.

n unkorrigiert	2	4	6	8	10	12	14	16
x′ korrigiert	0,1391	0,2828	0,4308	0,5856	0,7449	0,9086	1,075	1,243
Gefunden — π Millivolt	56,8	74,3	88,7	100,8	115,6	128,0	130,3	133,0

Das beifolgende Diagramm gibt die graphische Darstellung. Die Kurve zeigt zunächst ein rasches Ansteigen der

Fig 2.



π-Werte bis zu x = 0,3; der weitere Verlauf ist ziemlich linear und bis zu x = 1 gleichmäfsig. Hier tritt eine Un-

stetigkeit auf. Der Knickpunkt der Kurve zeigt, dafs die Geschwindigkeit, nach welcher im Gebiete des ersten Äquivalents Lauge die Wasserstoffionen zum Verschwinden gebracht werden, eine andere ist, als im Gebiete des zweiten, bezw. dritten Äquivalents. Das erste Äquivalent Lauge vermehrt in der Lösung die Konzentration des leicht löslichen basischen Salzes. Das zweite Äquivalent erst bildet eine noch höher basische Verbindung, die schon Neigung zu besitzen scheint, allmählich in den kolloidalen Zustand überzugehen. Das dritte Äquivalent bewirkt Ausfällung des gewöhnlichen schwer löslichen Hydroxyds. Irgend ein Zeitphänomen macht sich übrigens schon gegen Ende des ersten Äquivalents bemerkbar und beeinträchtigt die Messung der Werte, worin auch der Grund liegt, dafs der Knickpunkt nicht genau an der theoretisch verlangten Stelle $x = 1{,}0$ liegt.

Da im Gebiete des ersten Äquivalents, wie aus dem Verlauf des Diagramms zu entnehmen ist, trotz Laugenzusatz immer noch merklich Wasserstoffionen vorhanden sind, mufs man den Vorgang etwa folgendermafsen formulieren, wobei zunächst noch die übliche Schreibweise mit Monochrom beibehalten werden soll.

$$Cr\,Cl_3(H_2O)_6 + Na\,OH = Cr\,OHCl_2 + Na\,Cl + 6\,H_2O.$$

Der Hydratationszustand der gelösten Molekülarten ist noch nicht bekannt. Bei genauer theoretischer Durchrechnung der Kurve $\pi = f(x)$ zeigte sich nun aber, dafs das blaue Chlorid bimolekular ist und dafs die erste Stufe der Hydrolyse nach der Gleichung verläuft

$$Cr_2|Cl_6 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Cr\,OH|Cl_2 + 2\,HCl \qquad (2)$$

oder

$$Cr_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Cr\,OH^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \qquad (2^a)\ (A)$$

Das Massenwirkungsgesetz ergibt dann die Forderung:

$$\frac{[Cr\,OH^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cr_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]} = K. \qquad (3)$$

Daraus folgt:

$$[H^{\cdot}]_1^2 = \frac{K \cdot [Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}]_1}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_1^2} \text{ u. } [H^{\cdot}]_2^2 = \frac{K\,[Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}]_2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_2^2}$$

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \sqrt{\frac{[Cr_2]_1 \cdot [CrOH^{\cdot\cdot}]_2^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_1^2 \cdot [Cr_2]_2}} = \frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]_2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_1} \cdot \sqrt{\frac{[Cr_2]_1}{[Cr_2]_2}}.$$

Nach der Nernst'schen Gleichung ist:

$$\pi = 0{,}058 \cdot \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} \text{ (für 22°).} \qquad (4)$$

Nach der bis jetzt üblichen Auffassung wäre die erste Stufe der Hydrolyse so zu formulieren:

$$CrCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Cr^{\cdot\cdot}OHCl_2 + HCl \qquad (5)$$

oder

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}. \qquad (5^a)\ (B)$$

Es bestünde dann die Forderung

$$\frac{[CrOH^{\cdot\cdot}] \cdot [H^{\cdot}]}{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]} = K; \qquad (6)$$

daraus folgt

$$[H^{\cdot}]_1 = \frac{K \cdot [Cr^{\cdot\cdot\cdot}]_1}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_1} \qquad [H^{\cdot}]_2 = \frac{K \cdot [Cr^{\cdot\cdot\cdot}]_2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]_2}$$

oder:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]_1 \cdot [CrOH^{\cdot\cdot}]_2}{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]_2 \cdot [CrOH^{\cdot\cdot}]_1};$$

wieder ist dann

$$\pi = 0{,}058 \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}.$$

Nach diesen Formen liefs sich aber nur die Potentialdifferenz zwischen je zwei einzelnen Messungen aus den zugehörigen Cr-, bezw. Cr- und CrOH-Werten berechnen, wobei noch die an sich zunächst unberechtigte Annahme gemacht wurde, dafs alle in Betracht kommenden Elektrolyde vollständig dissoziiert sind. Weiter unten wird gezeigt werden, dafs die hierdurch entstehenden Fehler durch die gleichzeitige

Vernachlässigung einer anderen Korrektion (Flüssigkeitspotentialdifferenz) nahezu kompensiert wird. (Siehe Seite 30 ff.)

Berechnung der Potentialwerte als Funktionen von x.

Die beschränkte Anwendbarkeit der Formel 4 und 6 liefsen die Ableitung anderer Formeln vorteilhaft erscheinen, die es ermöglichen, π als Funktion der Anfangskonzentration des Chromchlorids und der Lauge zu entwickeln. Die Ableitung gestaltet sich folgendermafsen:

A. Folgerungen aus der Annahme $Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}$.

In einer durch Natronlauge teilweise neutralisierten Lösung seien vorhanden:

1) 1 mol $Cr_2(H_2O)_{12}Cl_6$ + x mol NaOH.

Das Volumen beträgt pro 1 mol $(CrCl_3)_2$ φ Liter, pro x mol $\frac{x}{c}$ Liter, in Summa $v = \varphi + \frac{x}{c}$ Liter.

Die Potentialdifferenz sei π.

2) 1 mol $Cr_2(H_2O)_{12}Cl_6$ + (x + dx) mol NaOH.

Das Volumen pro 1 mol $(CrCl_3)_2$ + (x + dx) mol NaOH = v + dv.

Potentialdifferenz $\pi - d\pi$.

Nun ist das Massenwirkungsgesetz anzuwenden und in Gleichung (5) die entsprechenden Werte einzusetzen.

In (1) sind vorhanden:

$$x \text{ mol } Cr^{\cdot\cdot}OH \text{ u. } \left(1 - \frac{x}{2}\right) \text{mol } Cr_2^{\cdot\cdot\cdot},$$

daher $$[Cr^{\cdot\cdot}OH] = \frac{x}{v}; \quad [Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}] = \frac{2 - x}{2v}$$

$$K = \frac{[Cr^{\cdot\cdot}OH] \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}]} = \frac{\frac{x^2}{v^2} \cdot [H^{\cdot}]^2}{\frac{2 - x}{2v}} = \frac{x^2 \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot 2}{v \cdot (2 - x)}$$

$$[H^{\cdot}]^2 = \frac{v(2 - x)}{2x^2} \cdot K.$$

In (2) sind vorhanden:

$$(x+dx)\ \text{mol}\ Cr^{\cdot\cdot}OH$$

und $$\left(1-\frac{x+dx}{2}\right)=\frac{2-x-dx}{2}\ \text{mol}\ Cr_2^{\cdot\cdot\cdot},$$

daher

$$[Cr^{\cdot\cdot}OH]=\frac{x+dx}{v+dv};\qquad Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}=\frac{2-x-dx}{2\,(v+dv)}$$

$$[H^{\cdot}]_2^{\,2}=\frac{(v+dv)\,(2-x-dx)}{2\,(x+dx)^2}.$$

In den Gleichungen ist noch v und dv durch x zu ersetzen. Die Natronlauge besitzt die Konzentration c, dann enthält ein Liter c mol; dv Liter enthalten $c\cdot dv$ mol. Die Zunahme um dv in (2) ist aber bedingt durch dx mole.

Also $$dx=c\cdot dv;\qquad dv=\frac{dx}{c};$$

nach (1) ist $$v=\varphi+\frac{x}{c};$$

weiterhin ist

$$\frac{[H^{\cdot}]_1^{\,2}}{[H^{\cdot}]_2^{\,2}}=\frac{v\,(2-x)\cdot 2\,(x+dx)^2}{2x^2\,(2-x-dx)\,(v+dv)}$$

$$2\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}=\ln\frac{(2-x)\,(x+dx)^2\cdot v}{x^2\,(2-x-dx)\,(v+dv)}$$

$$2\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}=\ln\frac{2-x}{2-x-dx}-2\ln\frac{x}{x+dx}+\ln\frac{v}{v+dv},$$

oder, da $\ln\frac{a}{a-\varepsilon}=\frac{\varepsilon}{a}$ ist, wenn ε klein gegen a, so wird

$$2\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}=\frac{dx}{2-x}-2\frac{-dx}{x}-\frac{dv}{v}$$

$$=\frac{dx}{2-x}+\frac{2\,dx}{x}-\frac{dx}{c\left(\varphi+\frac{x}{c}\right)},$$

da $$-d\pi=\frac{RT}{F}\cdot\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}\ \text{abs.},\ \text{so wird}$$

$$-d\pi = \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{2}\frac{dx}{(2-x)} + \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{2}\frac{2\,dx}{x} - \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{2}\frac{dx}{c\left(\varphi+\frac{x}{c}\right)}$$

integriert

$$-\pi = \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{2}\ln(2-x) + \frac{RT}{F}\ln x - \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{2}\ln(c\varphi+x) + \text{konst.} \quad (7)$$

R ist im elektrochemischen Mafse auszudrücken.

Im mechanischen Mafs ist:

$$R = 0{,}0821 \text{ Liter-Atmosphären} = 0{,}0821 \cdot 1\,033\,300 \text{ g-cm.}$$

$$\text{Im kalorischen Mafs} = \frac{0{,}821 \cdot 1\,033\,300}{42\,600} = a \text{ cal.}$$

Die Elektrizitätsmenge, die an die chemische Einheit, d. h. an 1 g Äquivalent gebunden ist, beträgt

$$1\,F = 96\,540 \text{ coulomb.}$$

Beim Sinken um 1 Volt Spannung leistet sie die Arbeit 96 540 Volt. Coul.

$$= 96\,540 \cdot 10^7 \text{ C. G. S.} = \frac{96\,540 \cdot 10^7}{41\,770\,000} = b \text{ cal.}$$

a-Kalorien entsprechen somit einer Spannung von

$$1 \cdot \frac{a}{b} = \frac{0{,}0821 \cdot 1\,033\,300 \cdot 41\,770\,000}{42\,600 \cdot 96\,540 \cdot 10^7} = 0{,}861 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Nach der Nernstschen Gleichung ist somit

$$\pi = 0{,}861 \cdot 10^{-4}\, T \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}001\,983\, T \log^{10} \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt}$$

$$\text{für } t = 18^\circ \quad \pi = 0{,}0577 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt} \quad (T = 273 + 18)$$

$$\text{für } t = 22^\circ \quad \pi = 0{,}0585 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt} \quad (T = 273 + 22).$$

Die obige Gleichung (7) nimmt also schliefslich die Form an:

$$-\pi = 0{,}0585 \cdot \frac{1}{2} \log (2-x) + 0{,}0585 \log x$$
$$- 0{,}0585 \cdot \frac{1}{2} \log (c\varphi + x) + \text{konst.}$$

$$-\pi = -0{,}0585 \left[\log x - \frac{1}{2} \log (2-x) \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2} \log (c\varphi + x) \right] + C. \quad (7^a)$$

B. Folgerungen aus der Annahme $Cr^{\cdots}$.

Annahme der Hydrolyse nach Gleichung (5ª) (B):

$$CrCl_3 + H_2O \quad \text{etc.}$$

In einer Lösung seien vorhanden:

1) 1 mol $Cr(H_2O)_6Cl_3$ + x mol NaOH mit der Verdünnung $\varphi + \frac{x}{c}$,

dann ist das Gesamtvolumen $v = \varphi + \frac{x}{c}$,

2) 1 mol $Cr(H_2O)_6Cl_3$ + (x + dx) mol NaOH,

Volumen $v + dv = \varphi + \frac{x}{c} + \frac{dx}{c}$ (nach Ableitung A).

In 1) sind enthalten:

$(1-x)$ mol $Cr^{\cdots}$ und x mol $Cr^{\cdot\cdot}OH$.

Daher $[Cr^{\cdots}] = \frac{1-x}{v}$; $[Cr^{\cdot\cdot}OH] = \frac{x}{v}$,

$$K = \frac{[Cr^{\cdot\cdot}OH] \cdot [H^{\cdot}]}{[Cr^{\cdots}]} = \frac{\frac{x}{v} \cdot [H^{\cdot}]}{\frac{1-x}{v}}; \quad [H^{\cdot}]_1 = K \cdot \frac{1-x}{x}. \quad (8)$$

In 2) sind vorhanden:

$(1-x-dx)$ mol $Cr^{\cdots}$ und $(x+dx)$ mol $Cr^{\cdot\cdot}OH$,

daher

$$[Cr^{\cdots}] = \frac{1-x-dx}{v+dv} \text{ und } [Cr^{\cdot\cdot}OH] = \frac{x+dx}{v+dv}$$

$$K = \frac{[Cr^{\cdot\cdot}OH]\cdot[H^{\cdot}]}{[Cr^{\cdot\cdot}]} = \frac{\frac{1-x-dx}{v+dv}}{\frac{x+dx}{v+dv}}; \quad [H^{\cdot}]_2 = K\,\frac{1-x-dx}{x+dx}$$

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{(1-x)(x+dx)}{x(1-x-dx)}; \quad -d\pi = RT\cdot\frac{1}{F}\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} \text{ abs.}$$

$$\ln\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \ln\frac{1-x}{1-x-dx} - \ln\frac{x}{x+dx} = \frac{dx}{1-x} + \frac{dx}{x} \text{ (cf. Abl. A)}$$

$$-d\pi = \frac{RT}{F}\left(\frac{dx}{1-x} + \frac{dx}{x}\right) \text{ abs.}$$

Integriert

$$-\pi = \frac{RT}{F}\big(\ln x - \ln(1-x)\big) \text{ abs.} + \text{konst.}$$

$$-\pi = 0{,}0585\big(\log x - \log(1-x)\big) + \text{konst. Volt.} \qquad (9)$$

Es ist darauf hinzuweisen, dafs unter dieser Annahme das Volumen in den Formeln herausfällt, d. h. dafs die Kurve ganz unabhängig ist von den Anfangskonzentrationen. Daher war es nicht notwendig, für jeden Versuch alle π-Werte nach B. eigens zu berechnen, sondern es genügte nach Formel (9) eine Tabelle anzulegen und ein Diagramm zu zeichnen, aus welchem dann bei den einzelnen Versuchen durch Parallelverschiebung der Abszissenachse die entsprechenden π-Werte graphisch entnommen werden konnten.

Tabelle 2 (nach B. Gleichung 9).

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$-\pi$	0,95424	0,60206	0,36798	0,17609	0

x	0,6	0,7	0,8	0,9
$-\pi$	− 0,17609	− 0,36798	− 0,60206	− 0,95424 · 0,0585 + C.

Die nach Annahme A. berechnete Kurve besitzt eigenartige schwache Wellenzüge. Da hier in die Formeln das

Volumen v hereingeht, mufs jeder Versuch nach A. besonders durchgerechnet werden.

Die weiter unten folgenden Tabellen enthalten eine vergleichende Zusammenstellung der experimentell gefundenen und der nach A. und B. berechneten — π-Werte. Bezüglich der experimentellen π-Werte ist jedoch noch folgendes zu bemerken: Die nach dem obigen Verfahren gemessenen Potentialdifferenzen gaben nicht ohne weiteres das Mafs für den Unterschied in der Wasserstoffionenkonzentration. Sie sollen deshalb hier mit π_1 bezeichnet werden und sind zu betrachten als die Resultante aus der gesuchten Wasserstoffionenkonzentrationskette π und der Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2, die sich zwischen C und B bildet. Es besteht somit die Beziehung:

$$\pi_1 = \pm \pi_2 + \pi.$$

Um also π zu bekommen, mufs man aufser π_1 noch π_2 experimentell bestimmen. Es wurden daher für zwei Versuche einerseits die Werte π_1 für verschiedene n (n = Anzahl der zugegebenen ccm Natronlauge), andererseits der Wert der Diffusionskette π_2 in Parallelversuchen experimentell gemessen und dadurch π in einwandfreier Weise als diejenige Potentialdifferenz erhalten, welche nur von der verschiedenen Konzentration der Wasserstoffionen herrührt.

Bestimmung der Flüssigkeitspotentialdifferenz.

Die Bestimmung der Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2 gestaltet sich folgendermafsen: Man wählt genau dieselbe Versuchsanordnung wie bei der experimentellen Bestimmung von π_1, nur dafs hier an Stelle von Wasserstoffelektroden Quecksilberkalomelelektroden zur Verwendung kommen. Die kompensierende Spannung wurde vom gleichen Gefälldraht wie dort abgezweigt (Länge l = 1 m, Widerstand W = 2,52 Ω). Der dem Mefsdraht vorgeschaltete Widerstand betrug hier 113,5 Ohm. Als Nullinstrument diente jetzt ein hochempfindliches Deprez-d'Arsonval-Galvanimeter, das es ermöglichte, die Potentialdifferenz bis auf 0,04 Millivolt genau zu bestimmen. Die Elektrodengefäfse hatten die für Kalomel-

elektroden übliche Form. In beiden befanden sich einige ccm reinstes Quecksilber und darüber war reinstes trockenes, mit Quecksilber zerriebenes Kalomel geschichtet. Durch seitliche Stutzen wurden die Elektroden eingeführt. Diese bestanden aus Platindraht und waren am Ende zu einer flachen Spirale aufgerollt. Das letztere war notwendig, weil beim Rühren das Quecksilber sich oft derart zwischen dem Kalomel zerteilt, dafs es mit einem Platindraht ohne Spirale keinen Kontakt gibt. In der Höhe von ungefähr 20 ccm Inhalt waren seitliche Röhren angesetzt, welche ∩ förmig nach oben gebogen waren und unmittelbar bei der Gefäfswand Hähne trugen. Die Füllung geschah in der gleichen Weise wie sonst, indem zunächst durch Ansaugen aus dem Verbindungsgefäfs C die ∩-Röhren der Elektrodengefäfse bis zum Glashahn gefüllt und dann rechts mit der Pipette 20—25 ccm, links eine beliebige Menge blaue Chromchloridlösung zugegeben wird. Bei geschlossenen Hähnen wurden die Gefäfse dann kräftig durchgerührt, am besten mittels Wasserstoff, der durch die obere Öffnung zu- und abgeleitet wurde. Hernach wurden die drei Flüssigkeitsoberflächen sorgfältig niveaugleich gestellt und bei offenen Hähnen gemessen. Der erste Wert war in allen Fällen gleich Null. Man gibt nun bei geschlossenen Hähnen zur rechten Lösung nacheinander $n = 2, 4, 6 \ldots$ ccm Natronlauge von der Konzentration c. Nach gutem Rühren wird wieder niveaugleich gestellt und dann bei offenen Hähnen Richtung und Gröfse der Potentialdifferenz bestimmt. Die so direkt gemessene E. M. K. ist nun aber nicht die gesuchte π_2, sondern sie heifse π_3 und stellt die Resultante dar aus der gesuchten Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2 (die für diese Anordnung mit Kalomelelektroden dieselbe ist, wie bei der Kombination mit Wasserstoffelektroden) und aus der Konzentrationskette für Chlorionen π_4. Es ist somit:

$$\pi_3 = \pi_2 + \pi_4 = c \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{2{,}52}{116} \text{ Volt} \quad \text{(s. S. 19)}$$

Die letztere läfst sich berechnen wie folgt.

In dem blauen Salz befinden sich alle Chlorionen in ionogener Bindung und auch das durch Natronlauge ent-

stehende Hydroxosalz kann Chlor nicht in komplexer Bindung enthalten. Die Zugabe von Lauge kann somit keine Vermehrung oder Verminderung des Absolutgehaltes an Chlorionen, sondern nur eine Konzentrationserniedrigung bewirken nach Maßgabe der durch den Laugenzusatz bewirkten Volumvermehrung. Dadurch ergibt sich also rechts mit wachsendem n ein Wert von [Cl′], der kleiner ist als der entsprechende Wert links; die rechte Elektrode muß deshalb stets um

$$\pi_4 = 0{,}0585 \log \frac{20 + n}{20} \text{ Volt } (22°)$$

positiver sein als die linke, wenn die Flüssigkeitspotentialdifferenz $\pi_2 = 0$ wäre.

Nun war weiterhin bei diesen Messungen stets die Elektrode links in der unveränderten Lösung der negative Pol, die Quecksilbermasse in der rechten mit Natronlauge der positive Pol der Kombination, d. h. die gemessene π_3 liegt in derselben Richtung, in der die Potentialdifferenz der Chlorionenkonzentrationskette π_4 lag. Experimentell findet man aber π_3 stets kleiner als π_4. Es muß also eine Potentialdifferenz $\pi_2 = \pi_4 - \pi_3$ vorhanden sein, die so liegt, daß die rechte kochsalzhaltige Lösung um $\pi_4 - \pi_3$ Volt negativer ist als die linke. Die Flüssigkeitskette muß der Chlorionenkonzentrationskette entgegen und somit der Wasserstoffionenkonzentrationskette gleichgerichtet sein. Der experimentell gemessene Wert der Wasserstoffionen setzt sich also zusammen aus den gleichgerichteten Addenden π_2 und π. Es ist

$$\pi_1 = \pi_2 + \pi.$$

In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerte mit + bezeichnet, wenn die rechte Lösung oder Elektrode positiv ist gegenüber der linken Lösung oder Elektrode; mit — im entgegengesetzten Falle.

Versuch I.

a) Abgewogen 2,594 g blaues Chromchloridhydrat gelöst zu 100 ccm, daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{25{,}94} = 20{,}55 \frac{\text{Liter}}{\text{Mole}}$.

Die Lösung stand einen Tag vor Beginn des Versuchs (konstante Leitfähigkeit).

Linkes Gefäfs beliebige Menge der Lösung. Rechts $a = 30{,}0$ ccm der Lösung, links und rechts frisch platinierte Platinelektroden, an die reiner Wasserstoff geleitet wird.

Konzentration der neutralisierenden Lauge: $[NaOH] = c = 0{,}1966$, zugesetzte Lauge — n ccm.

Aus φ, a, c und n wird mit Berücksichtigung der schon ausgeflossenen Menge (0,5 ccm pro 1 Hahnöffnung, s. S. 18 u. 19) der Wert von x und x′ berechnet.

Tabelle 3.

Wasserstoffelektroden.

n cm^3 NaOH; c = 0,1966 pro 30 cm^3 Lösung	2	4	6	8	10	12
x = mole NaOH pro 1 Cr_2Cl_6	0,2782	0,5656	0,8616	1,1712	1,490	1,817
π_1 Millivolt	— 56,8	— 74,3	— 88,7	— 100,8	— 115,6	— 128,0

b) 2,594 g blaues Chromchlorid gelöst zu 100 ccm; $\varphi = 20{,}55$ ccm.

Links: Hg, Hg_2Cl_2, beliebiges Volumen der Lösung.

Rechts: Hg, Hg_2Cl_2; $a = 20{,}0$ ccm Lösung.

Neutralisierende Lauge: $[NaOH] = c = 0{,}1966$; zugesetzte Lauge n ccm.

Aus φ, a, c und n ist x direkt berechenbar, weil Ausfliefsen von Lösung aus dem rechten Gefäfse hier vermieden wird.

Der Zahlenwert von π_4 wird berechnet nach

$$\pi_4 = 0{,}0585 \log \frac{20 + n}{20}.$$

π_3 ist die gemessene E. M. K. der Kombination.

π_2 ist die Flüssigkeitspotentialdifferenz.

Tabelle 4.

Kalomelelektroden.

n cm³ NaOH; c = 0,1966 pro 20,0 cm³ Lösung	2	4	6	8	10
x = mole NaOH pro 1 $Cr_2^{\cdots}$	0,404	0,808	1,212	1,616	2,029
π_3 Millivolt experimentell	+ 0,95	+ 1,25	+ 1,52	+ 1,67	+ 2,04
π_4 Millivolt berechnet: $0{,}0585 \log \frac{20 + n}{20}$	+ 2,42	+ 4,63	+ 6,66	+ 8,67	+ 10,30
π Millivolt Flüssigkeitspotentialdifferenz	— 1,48	— 3,38	— 5,14	— 7,00	— 8,26

Die den x-Werten von a) zukommenden Flüssigkeitspotentialdifferenzen π_2 wurden durch graphische Interpolation gefunden; damit sind dann auch die tatsächlichen Werte der Wasserstoffionenkonzentrationsketten π gegeben. In der folgenden Tabelle sind diese π-Werte verglichen mit den theoretisch berechneten Werten, die sich aus Formel 7[a] (Annahme A)

$$-\pi = 0{,}0585 \left(\log x - \frac{1}{2} \log (2 - x) - \log (c\varphi + x) \right) + \text{konst.}$$

für konst. = — 0,1148 ergeben (Horizontalreihe 5).

In der 7. Horizontalreihe finden sich die nach Formel 9 (Annahme B)

$$-\pi = 0{,}0585 \left(\log x' - \log (1 - x') \right) + \text{konst.}$$

für konst. = — 0,1031 berechneten Zahlen.

Tabelle 5.

x mole NaOH pro 1 $Cr_2^{\cdots}$	0,2782	0,5656	0,8616	1,1712	1,490	1,817
$x' = \cdot \frac{x}{2}$ = mole NaOH pro 1 Cr	0,1391	0,2828	0,4308	0,5856	0,745	0,9085
$-\pi_2$ Millivolt (interpoliert) Flüssigkeitskette (experim.)	0,85	2,05	3,60	4,90	6,40	7,75
$-\pi_2$ Millivolt experimentell für Wasserstoffelektroden	*56,8*	*74,3*	*88,7*	*100,8*	*115,6*	*128,0*
— berechnet nach A	(56,8)	*76,4*	*89,2*	*100,2*	*117,8*	*129,1*
— experimentell aus π_2 u. π_1	*56,0*	*72,3*	*85,2*	*95,9*	*109,2*	*120,3*
— berechnet nach B	(56,8)	*79,5*	*96,0*	*111,9*	*130,3*	*161,4*

Aus der Zusammenstellung Tabelle 5 ist ersichtlich, wie die experimentell gefundene Kurve für π_1, die gefundene Potentialdifferenz zwischen den beiden Wasserstoffelektroden, mit der nach (A) berechneten Kurve für π sehr nahe zusammenfällt, während die nach (B) berechnete Kurve $-\pi = f(x')$ einen viel steileren Verlauf nimmt. Die Abweichung zwischen (A) und (B) ist für die letzten Werte ungefähr das Hundertfache der mittleren Fehlergrenze.

Berücksichtigt man noch die in π_1 mitgemessene Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2, so rückt die experimentelle Kurve für die Wasserstoffionenkonzentrationskette noch weiter ab von der $-\pi = f(x')$-Kurve (B), die eingehalten werden müfste, wenn das Chromchloridhydrat monomolar wäre.

Es läfst sich nun sehr leicht zeigen, warum die experimentelle Kurve $-\pi = f(x)$ (Horizontalreihe 6) mit etwas geringerer Neigung verläuft als die nach (A) für $Cr_2^{\cdots}$ berechnete Kurve $-\pi = f(x')$ (Horizontalreihe 5). — Gleichung 7^a gilt nur dann streng, wenn alle Lösungen sehr verdünnt sind und wenn die Dissoziationsgrade für die beiden, den H-Titer bestimmenden Salze im ganzen Verlaufe der Neutralisierung konstant = 1 bleiben.

Nimmt man alle in Betracht kommenden Dissoziationsgrade $\alpha = 1$, so wird für unseren Versuch bei:

$$x = 0{,}2782\colon\ [\dddot{Cr}_2] = 0{,}0392;\quad [Cr\ddot{O}H] = 0{,}01267$$

$$x = 1{,}817\colon\ [\dddot{Cr}_2] = 0{,}00307;\quad [CrOH\ddot{}] = 0{,}06100.$$

Zwischen diesen beiden x-Werten hat man dann einen Unterschied von π' zu erwarten, der Gröfse

$$\pi' = 0{,}0585 \log \frac{\sqrt{0{,}0392} \cdot 0{,}0610}{0{,}01267 \cdot \sqrt{0{,}00307}}\ \text{Volt} = 71{,}3\ \text{Millivolt}$$

(in Tabelle 5 Horizontalreihe 5: $\pi' = 129{,}1 - 56{,}8 = 72{,}8$ Millivolt). Nun mufs aber die Dissoziation zu Cr_2 mit wachsendem x steigen, der für $[CrOH\ddot{}]$ mafsgebende Dissoziationsgrad mufs mit wachsendem x sinken.

Machen wir nun die wohl nicht allzu weit fehlgehende Annahme über die Grade der elektrolytischen Dissoziation, nämlich für

$$x = 0{,}2782\colon\ [\dddot{Cr}_2] = 0{,}0392 \cdot \mathit{0{,}80};\quad [CrOH\ddot{}] = 0{,}01267 \cdot \mathit{1{,}0}$$

$$x = 1{,}817\colon\ [\dddot{Cr}_2] = 0{,}00307 \cdot \mathit{1{,}0};\quad [CrOH\ddot{}] = 0{,}06100 \cdot \mathit{0{,}80},$$

so würde nun π' den geringen Wert

$$\pi' = 0{,}0723 + \frac{3}{2} \cdot 0{,}0585 \log 0{,}8\ \text{Volt} = 63{,}8\ \text{Millivolt}$$

annehmen. In Tabelle 5 Horizontalreihe 6 finden wir aber bei einem Vergleiche der experimentellen (mittels π_2 korrigierten) π-Werte die Differenz

$$\pi' = 120{,}3 - 56{,}0 = 64{,}3\ \text{Millivolt},$$

die mit der theoretisch berechneten Differenz 63,8 Millivolt vorzüglich übereinstimmt. Wir sehen also, dafs die aus Gleichung 7ª flielsende Kurve — $\pi = f(x)$ bei Berücksichtigung der veränderlichen Dissoziationsgrade etwas flacher verläuft, um sich der experimentellen Kurve — $\pi = f(x)$ zu nähern. Die Korrektur, die man an den Werten π_1 anbringen mufs, um π experimentell zu finden (die Flüssigkeits-

potentialdifferenz π_2), entspricht also der Richtung und wohl sehr nahe auch der Gröfse derjenigen Korrektur (Dissoziationsgrade), die man in Gleichung 7ª anbringen mufs, um die wirklichen Werte der Wasserstoffionenkonzentrationskette zu finden.

Um die Giltigkeit der Annahme Cr_2 für das Kation des blauen Chromchlorids zu bestätigen, genügt es also, die experimentellen Werte von π_1 mit den Werten von π aus Gleichung 7ª zu vergleichen; wenn man den Grad der elektrolytischen Dissoziation gleich 1 setzt, dann mufs man zur Kompensation dieser Ungenauigkeit auch die Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2 vernachlässigen.

In Figur 3 sind die drei Kurven I $-\pi_1 = f(x)$ experimentell, II $-\pi = f(x)$ berechnet nach A. und III $-\pi = f(x')$ berechnet nach B. zusammengestellt.

Das Diagramm zeigt, wie sehr die experimentellen Resultate für die Doppelformel $Cr_2(H_2O)_{12}Cl_6$ des Hexahydrates sprechen.

Die Kurve $-\pi = f(x')$ berechnet nach B. verläuft viel steiler als die Kurven für die korrigierten und unkorrigierten π_1-Werte, so dafs die bisher übliche monomolare Formel $Cr(H_2O)_6Cl_3$ den experimentellen Befunden nicht gerecht werden kann.

Versuch II.

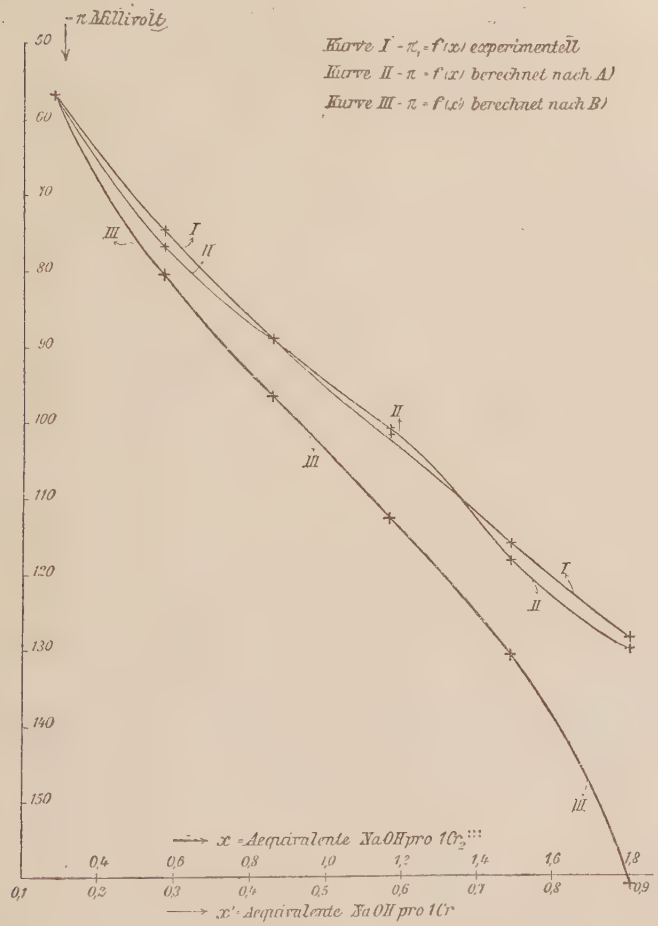
Ausgangslösung für a) und b): 1,6171 g blaues Chromchloridhydrat gelöst zu 100 ccm, daher:

$$\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{16{,}171} = 33{,}00 \frac{\text{Liter}}{\text{Mole}}.$$

Bei a), Wasserstoffelektroden, war a = 30,0 ccm; bei b), Kalomelelektroden, war a = 20,0 ccm. Neutralisierende Natronlauge [NaOH] = c = 0,0983. Zugesetzte Lauge n ccm.

Die bei b) gefundenen Werte von π_3 und π_4 wurden verwendet, um die Werte von π_3 und π_4 für die x-Zahlen der

Fig 3.



Serie a graphisch zu interpolieren. Für die Berechnung nach A: Konstanz = — 0,09788, nach B: interpoliert aus früheren Versuchen.

Tabelle 6.

n = cm³ NaOH pro 30 cm³ Lösung	1	2	3	5	7	9	11	13	15	16
x = mole NaOH pro 1 Cr_2Cl_6	0,1199	0,2216	0,3350	0,5682	0,8026	1,041	1,282	1,526	1,775	1,902
$x' = \frac{x}{2}$ = mole NaOH pro 1 $CrCl_3$	0,0549	0,1108	0,1675	0,2841	0,4013	0,5203	0,6409	0,7629	0,8875	0,9510
π_3 (interpoliert) Millivolt experimentell (Kalomel)	+ 0,44	+ 0,43	+ 0,57	+ 0,75	+ 1,02	+ 1,15	+ 1,40	+ 1,65	+ 1,97	+ 2,35
π_4 (interpoliert) Millivolt berechnet (Kalomel)	+ 0,95	+ 1,70	+ 2,50	+ 4,15	+ 5,70	+ 6,95	+ 8,55	+ 9,87	+ 11,13	+ 12,15
π_2 Millivolt Flüssigkeits-potentialdifferenz	— 0,51	— 1,27	— 1,93	— 3,40	— 4,68	— 5,80	— 7,15	— 8,22	— 9,16	— 9,80
— π_1 Millivolt experimentell (H_2-Elektroden)	*20,6*	*36,3*	*47,3*	*55,6*	*69,8*	*81,6*	*90,8*	*101,8*	*110,0*	*118,2*
— π Millivolt berechn. nach A	(20,6)	*36,6*	*47,5*	*62,3*	*72,3*	*81,0*	*89,2*	*98,3*	*111,2*	*122,9*
$\pi = \pi_1 - \pi_2$ Millivolt experim.	20,1	35,0	45,4	52,2	65,1	75,8	83,7	93,6	100,8	108,4
— π Millivolt berechn. nach B	20,6	39,1	50,8	68,3	81,7	84,0	106,6	121,8	144,5	163,0

Auch dieser Versuch zeigt, wie zunächst die Werte $\pi_1 = f(x)$, die noch die Flüssigkeitspotentialdifferenz π_2 mit enthalten, mit den nach A unter Annahme der Dissoziationsgrade $\alpha = 1$ berechneten Werte $\pi = f(x)$ sehr gut überein-

stimmen, während die Kurve $-\pi = f(x')$, berechnet nach B, wieder viel steiler nach unten geht.

Berücksichtigt man die gefundenen Werte der Diffusionspotentialdifferenz, so wird der Unterschied für die experimentellen Werte von π für $x = 0{,}2216$ und $x = 1{,}902$

$$\pi' = 73{,}4 \text{ Millivolt (7. Horizontalreihe).}$$

Für

$x = 0.2216$ wird $[\dddot{Cr}_2] = 0{,}02528 \cdot a_1$ $[CrOH^{\cdot\cdot}] = 0{,}00629 \cdot a_2$,

$x = 1{,}902$ $[\dddot{Cr}_2] = 0{,}000936 \cdot a_1'$ $[CrOH^{\cdot\cdot}] = 0{,}03635 \cdot a_2'$.

Dann wird unter der Annahme

$$a_1 : a_1' = 0{,}7 : 1; \quad a_2 : a_2' = 1 : 08$$

$$\pi' = 86{,}3 + 58{,}5 \log \frac{(a_1)^{1/2} \cdot a_2'}{(a_1')^{1/2} \cdot a_2} = 76{,}0 \text{ Millivolt.}$$

Also folgt aus diesem Versuche, dafs es genügt, die unkorrigierten π_1-Werte mit den π-Werten der einfachen Formel (A) zu vergleichen, um die der Gleichung A zugrunde liegende Annahme Cr_2Cl_6 zu prüfen. Bei den folgenden Versuchen ist daher nur die Gegenüberstellung der experimentellen Werte von π_1 mit den Werten von π, wie sie aus Gleichung 7ª und 9 hervorgehen, als Prüfstein für die Richtigkeit der Grundannahme herangezogen.

Wie man sieht, stimmen die nach A (Annahme von $\dddot{Cr}_2$) berechneten Werte mit den experimentell gefundenen in vorzüglicher Weise überein. Dagegen findet man keinerlei Übereinstimmung, wenn man mit Formel 9 (Annahme $\ddot{Cr}_1$) rechnet.

Versuch III.

Abgewogen 5,4013 g blaues Chlorid; gelöst zu 100 ccm.

Daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{54{,}01} = 9{,}87$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}4185$.

In Horizontalreihe 4: $-\pi$ berechnet nach A; die Intikrationskonstante wurde Konst. $= -0{,}128$ Volt gesetzt.

In Horizontalreihe 6: $-\pi$ berechnet nach B. Konst. $= 0{,}1280$ Volt.

Tabelle 7.

n	2	4	6	8	10	12
x	0,2844	0,578	0,8806	1,192	1,508	1,829
x′	0,1422	0,289	0,4403	0,596	0,754	0,9145
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*70,4*	*90,0*	*102,9*	*114,0*	*125,5*	*143,1*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*65,9*	*88,2*	*103,4*	*115,7*	*125,9*	*131,3*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	70	90	104	120	138	170

Versuch IV.

Abgewogen 1,5962 g blaues Chlorid, gelöst zu 100 ccm; daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{15{,}96} = 33{,}40$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}0983$.

Horizontalreihe 4: $-\pi$ ber. nach A; Konst. $= -0{,}0938$ Volt.

Horizontalreihe 6: $-\pi$ ber. nach B; Konst. $= -0{,}0863$ Volt.

Tabelle 8.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x	0,1132	0,2284	0,3454	0,5874	0,8334	1,083	1,337	1,595	1,856
x	0,0566	0,1142	0,1724	0,2937	0,4167	0,5416	0,6686	0,7973	0,928
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*(15,0)*	*33,7*	*44,1*	*58,8*	*69,4*	*78,3*	*87,0*	*97,1*	*114,4*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*(15,0)*	*31,0*	*43,1*	*59,2*	*69,2*	*80,1*	*88,5*	*95,1*	*104,5*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	(15,0)	33,3	45,3	64,1	77,3	90,3	103,8	120,8	150,8

Versuch V.

Abgewogen 1,3415 g blaues Chlorid, gelöst zu 100 ccm; daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{13{,}415} = 39{,}15$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}0983$.

Horizontalreihe 4: $-\pi$ ber. nach A; Konst. $= -0{,}1035$ Volt.

Horizontalreihe 6: $-\pi$ ber. nach B; (aus früheren Kurven entnommen).

Tabelle 9.

n	1	2	3	4	5	6	8,27	10,54	12,81
x	0,1344	0,2712	0,4100	0,5512	0,6948	0,8406	1,177	1,518	1,863
x′	0,0672	0,1356	0,2050	0,2756	0,3474	0,4203	0,5883	0,7588	0,9317
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*27,1*	*45,5*	*56,6*	*64,9*	*71,7*	*77,6*	*89,6*	*102,4*	*122,5*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*27,1*	*45,3*	*55,4*	*64,6*	*72,7*	*79,6*	*94,2*	*107,2*	*122,5*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	27,1	74,0	60,7	70,7	78,8	86,3	105,0	123,5	161,0

Versuch VI.

Abgewogen 2,4706 g blaues Chlorid, gelöst zu 100 ccm; daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{24{,}706} = 21{,}58$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}1966$.

Horizontalreihe 4: $-\pi$ ber. nach A; Konst. $= -0{,}09626$ Volt.

Horizontalreihe 6: $-\pi$ ber. nach B; (aus früheren Kurven entnommen).

Tabelle 10.

n	1	2	3	4	5
x	0,1438	0,2900	0,4386	0,5896	0,7430
x′	0,0719	0,1450	0,2193	0,2948	0,3715
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*20,4*	*38,8*	*50,1*	*58,5*	*65,4*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*30,4*	*45,3*	*52,7*	*59,6*	*66,1*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	15,5	36	49,0	59,5	67,7
n	6	8	10	11	12
x	0,8988	1,215	1,536	1,702	1,869
x′	0,4494	0,6076	0,7682	0,8508	0,9345
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*71,5*	*83,7*	*94,6*	*102,5*	*115,0*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*71,8*	*85,9*	*94,3*	*97,0*	*102,0*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	75,7	92,5	110,5	125	148

Versuch VII.

Abgewogen 4,7316 g blaues Chlorid, gelöst zu 100 ccm; daher $q = \frac{2 \cdot 266{,}6}{47{,}32} = 11{,}27$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}3075$.

Horizontalreihe 4: $-\pi$ ber. nach A; Konst. $= -0{,}0979$ Volt.

Horizontalreihe 6: $-\pi$ ber. nach B; (aus früheren Kurven entnommen).

Tabelle 11.

n	1	2	3	4	5	6	7
x	0,1175	0,2370	0,3584	0,4816	0,6114	0,7430	0,8766
x′	0,05874	0,1185	0,1792	0,2408	0,3057	0,3715	0,4383
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*19,3*	*37,5*	*48,5*	*56,6*	*63,5*	*69,2*	*74,5*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*29,2*	*44,8*	*52,8*	*58,4*	*65,7*	*72,0*	*75,7*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	15,5	37	49,3	58	67,5	74	80,8

n	8	9	10	11	12	13	14
x	1,0122	1,150	1,290	1,432	1,576	1,723	1,870
x′	0,5061	0,5750	0,6469	0,7159	0,7879	0,8616	0,9352
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*79,3*	*84,1*	*89,3*	*94,1*	*99,8*	*107,1*	*118,5*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*79,3*	*82,8*	*86,9*	*91,8*	*93,1*	*99,6*	*104*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	88	95	102	110	119	133	155

Versuch VIII.

Abgewogen 1,9818 g blaues Chlorid, gelöst auf 100 ccm; daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{19{,}82}$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}0983$.

Integrationskonstante $= -0{,}1040$ Volt.

Tabelle 12.

n	1	2	3	4	5	6
x	0,03810	0,1325	0,2284	0,3262	0,4254	0,5260
x′	0,01905	0,06625	0,1142	0,1631	0,2127	0,2630
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*0*	*26*	*45,9*	*55,2*	*62,3*	*68,1*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*19*	*36*	*47*	*54,2*	*60,8*	*66,3*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	(+ 5)	28	43,5	54	62	69,7
n	8,27	10,54	12,81	15,08	17,35	19,62
x	0,7586	0,9940	1,3328	1,475	1,720	1,968
x′	0,3793	0,4970	0,6164	0,7377	0,8600	0,9842
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*78,7*	*87,4*	*95,7*	*104,1*	*115,0*	*145*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*77,6*	*88,9*	*97,6*	*105*	*117,8*	*127*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	82,7	95	108	121	141	200

Versuch IX.

Abgewogen 1,3633 g blaues Chlorid, gelöst zu 100 ccm; daher $\varphi = \frac{2 \cdot 266{,}6}{13{,}63} = 39{,}11$ Liter; $a = 30$ cm³.

Natronlauge $c = 0{,}0983$.

Horizontalreihe 4: $-\pi$ ber. nach A; Konst. = — 0,1011 Volt.

Horizontalreihe 6: $-\pi$ ber. nach B; (aus früheren Tabellen).

Tabelle 13.

n	1	3	5	7	9	11	13
x	0,1243	0,3892	0,6576	0,9306	1,2078	1,489	1,775
x′	0,06217	0,1946	0,3288	0,4653	0,6039	0,7445	0,8874
$-\pi$ Millivolt berechn. nach A	*22,8*	*52,8*	*67,7*	*77,5*	*88,4*	*98,5*	*112,7*
$-\pi_1$ Millivolt experim. gefd.	*22,8*	*50,2*	*67,0*	*79,9*	*91,3*	*103,8*	*118,3*
$-\pi$ Millivolt berechn. nach B	22,8	55,5	73,5	88,0	103,0	118,5	144,5

Es ergibt sich also aus den Tabellen 3—13 und noch übersichtlicher aus Kurvenbildern, dafs die Abhängigkeit $\pi_1 = f(x)$, die experimentell gefunden wurde, sich rechnerisch nur durch Formel A wiedergeben läfst. Formel A ist aber aus der Annahme entwickelt, dafs Lösungen des blauen Salzes die Ionen der Verbindung $Cr_2(H_2O)_nCl_6$ enthalten, das beim Abstumpfen mit Lauge in erster Reaktionsstufe die Ionen des basischen Salzes $Cr(OH)(H_2O)_nCl_2$ liefert.

B. Bestimmung der Hydrolyse nach dem kinetischen Verfahren mittels Kaliumjodidjodat.

In den vorhergehenden Ausführungen wurde dargelegt, wie die Ausnützung der stets strenggiltigen Massenwirkungsformel es erlaubt, über die Molekülgröfse gelöster Substanzen quantitative Anhaltspunkte zu gewinnen, weil in gesetzmäfsiger Beziehung die Molekulargewichte die Exponenten in der Massengleichung bedingen. Da das Massengesetz nicht nur auf Gleichgewichtszustände anwendbar ist, sondern auch auf Zeitphänomene, so war zu hoffen, dafs durch Messung passender, genügend langsam verlaufender Reaktionen, an denen das blaue Salz teilnimmt, ebenfalls sich Aufschlüsse über das Molekulargewicht desselben würden erhalten lassen. In der

Tat fand sich eine in diesem Sinne brauchbare Reaktion in der Einwirkung einer aus Kaliumjodid und Kaliumjodat gemischten Lösung auf Lösungen des blauen Salzes.

Kaliumjodid und Kaliumjodat reagieren in neutraler Lösung nicht miteinander. Erst nach Zugabe von Säure beginnt die Jodbildung; die Reaktion läuft um so rascher, je gröfser die Wasserstoffionenkonzentration ist, also mit konzentrierter Salzsäure unmefsbar rasch, mit Essigsäure z. B. ziemlich langsam. Ist ein genügender Überschufs von Jodkalium vorhanden, so wird das ausgeschiedene Jod in Lösung gehalten. Der gesamte Vorgang vollzieht sich dann nach der Gleichung

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 3\,J_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O \qquad (10)$$

bzw.

$$KJO_3 + 8\,KJ + 6\,HCl = 3\,KJ_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O. \qquad (11)$$

In Ionenform lautet Gl. 10

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O. \qquad (12)$$

Die Reaktion ist so empfindlich, dafs schon geringste Spuren von Wasserstoffionen genügen, um sie einzuleiten und bis zum quantitativen Verbrauch der Wasserstoffionen durchzuführen. Die Zeitdauer bis zum quantitativen Endpunkt ist allerdings oft sehr grofs, wenn schwache Säuren vorhanden sind. Als ein System, welches Wasserstoffionen liefert, ist auch jedes hydrolytisch gespaltene Salz zu betrachten, so auch die Lösung des Chromchlorids. Nach der früheren Annahme A (Gl. 2ª) hatten wir

$$\dddot{Cr}_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,CrOH^{\cdot\cdot} + 2\,HCl \qquad (13)$$

$$3\,\dddot{Cr}_2 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 6\,H,$$

entsprechend den 6 H in (12).

Diese Wasserstoffionen werden nach Gleichung (12) von dem Jodidjodatgemisch verbraucht, aber von dem Chromchlorid immer aufs neue nachgeliefert. Da auch das lösliche $CrCl_2OH$ wieder hydrolytisch gespalten ist, so kann die Reaktion sogar zur quantitativen Abscheidung von Chromhydroxyd benützt werden (Methode nach Stock).

Die Geschwindigkeit der Jodbildung ist bei 25° so, dafs sie sich durch Titration mit Natriumthiosulfat verfolgen läfst. Die Lösungen müssen allerdings beim Chromchlorid ziemlich verdünnt sein, um die Geschwindigkeit in mefsbaren Grenzen zu halten; namentlich zu Beginn der Reaktion, da das Chromchlorid relativ stark hydrolysiert ist.

Berechnung der Geschwindigkeit der Jodbildung.

Nach Anschauungen von Dushman[1]) ist die Geschwindigkeit der Jodbildung proportional dem Quadrat der Konzentration der Wasserstoff- und der Jodionen und der ersten Potenz der Konzentration der Jodationen

$$\frac{d[J_2]}{dt} = K \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot [J']^2 \cdot [JO_3']. \qquad (14)$$

Die Methode entspricht der titriometrischen Verfolgung der durch Hydroxyl oder Wasserstoffionen bedingten Methylacetatverseifung[2]). Sie besitzt aber vor der Methylacetatkatalyse den Vorzug, dafs sie nicht wie diese nur für grofse Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen anwendbar ist und dafs sie auch bei Gegenwart von oxydierenden Substanzen (Nitraten), also in Fällen, wo die elektromotorischen Methoden versagen, noch brauchbar ist.

Berechnung der Versuche unter Annahme A.

Den ganzen zeitlichen Verlauf der Einwirkung von Kaliumjodidjodat auf blaues Salz in Lösung mufs man nun unter Zugrundelegung der Annahme A, nach welcher das Chrom bimolekular ist, folgendermafsen formulieren:

Hydrolyse nach Gl. 2: $(CrCl_3)_2 + 2\,H_2O$ etc.

Ziehen wir die in Betracht kommenden Reaktionsgleichungen in eine einzige zusammen, so erhalten wir aus (12) und (13):

---

[1]) Journ. phys. chem. 8, 543 (1904).

[2]) Dimethylacetatverseifung läfst sich auch sehr bequem durch Leitfähigkeitsmessung, statt durch Titration verfolgen.

$$3\,\dddot{Cr}_2 + JO_3' + 5\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_2, \qquad (15)$$

bezw. aus Gleichung 11 und 13, wenn genügend Jodkalium vorhanden ist,

$$3\,\dddot{Cr}_2 + JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'. \qquad (16)$$

Die Geschwindigkeit der Jodbildung erfolgt aber nur gemäfs Gleichung 14, nicht nach der verhältnismäfsig komplizierten Gl. 15, da ja nur die Wasserstoffionen es sind, welche katalyrisch die Jodbildung bewirken, die $\dddot{Cr}_2$-Ionen nicht direkt, sondern nur sekundär beteiligt sind, indem sie die Wasserstoffionen liefern. Wohl aber bestimmt sich nach Gleichung 15 bezw. 16 die für die Jodbildung wesentliche Konzentration der Jodat- und Jodionen, während die Konzentration der Wasserstoffionen andererseits mit den $\dddot{Cr}_2$-Ionen in der Beziehung vollständigen Gleichgewichts steht nach der Gleichung (3)

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^4 \cdot [CrOH^{\cdot\cdot}]^2}{[\dddot{Cr}_2]} \quad \text{oder} \quad [H^{\cdot}]^2 = \frac{K \cdot [\dddot{Cr}_2]}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2},$$

womit auch die Beziehung zwischen Gleichung 14 und der Hydrolysenkonstanten gewonnen ist. Gl. 14 geht daher über in

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{[\dddot{Cr}_2] \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2}. \qquad (17)$$

Die Konzentration der Jodationen bestimmt sich aus Gl. 15 oder 16, die der Jodionen aus Gl. 16, in welcher die Nebenreaktionen

$$J' + J_2 \rightleftharpoons J_3' \qquad (18)$$

implicite enthalten ist. Nach Jakowkin[1]) kann unter den hier eingehaltenen Bedingungen die Reaktion als vollständig von links nach rechts verlaufend betrachtet werden, so dafs alles titrierbare freie Jod an J' gebunden in der Form J_3' erscheint. Durch diese Nebenreaktion wird die jeweilige J'-Konzentration

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 20. 19 (1896).

in der durch Gl. 16 bestimmten Weise geregelt. Die Konzentration hat natürlich auf die Geschwindigkeit der Jodbildung ebensowenig direkten Einfluſs, als die $\dddot{Cr}_2$-Ionenkonzentration (cf. p. 46). Es seien also z. Z. t Minuten nach Beginn der Reaktion x g mole titrierbares Jod J_2 pro Liter gebildet und seien die Anfangskonzentrationen

$$\dddot{Cr}_2 = A;\ JO_3' = B;\ J' = C;\ CrOH = D\ (= 0),$$

so ist zur Zeit t Minuten nach Gl. 16

$$\dddot{Cr}_2 = A - x;\ JO_3' = B - 1/3\,x;\ J' = C - 8/3\,x;$$
$$CrOH = D + 2\,x.$$

Von C verschwinden 5/3 x g mole pro Liter durch die Hauptreaktion nach Gl. (15) und x g mole durch die Nebenreaktionen (18), zusammen 8/3 x mole nach Gl. (16). Gl. (18), die ja in jedem Augenblick, also auch zur Zeit t Minuten erfüllt sein muſs, erhält nun die Form

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{(A-x)\left(B - \frac{1}{3}x\right) \cdot \left(C - \frac{8}{3}x\right)}{4x^2} \qquad (19)$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{1 \cdot 8 \cdot 8\,(A-x)\,(3B-x)\left(\frac{3}{8}C - 8\right)^2}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4 \cdot x^2}$$

$$= k' \frac{(A-x)\,(3B-x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2}{x^2};\quad k' = \frac{16}{17}k \cdot K. \qquad (20)$$

Um diese Gleichung verifizieren zu können, muſs sie integriert werden.

$$\int \frac{dx}{dt} = k' \int \frac{(A-x)\,(3B-x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2}{x^2}$$

$$\int \frac{x^2\,dx}{(A-x)\,(B-x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2} = k' \int dt = k't.$$

Man hat es nun in der Hand, die weitere Durchführung der Integration sehr zu vereinfachen, wenn man nämlich die Anfangskonzentrationen A, B, C, über die man ja frei verfügen kann, so wählt, dafs

$$A = 3\,B = 3/8\,C \text{ oder } B = 1/3\,A;\ C = 8/3\,A$$

wird. Dann erhalten wir die einfachere Gleichung

$$\int \frac{x^2\,dx}{dt} = k'\,t$$

und hieraus durch Partialbruchzerlegung schliefslich

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3\,A} \cdot \frac{x^3}{(A-x)^3} = k'' \frac{1}{3\,A};\quad \underline{\underline{k'' \frac{x^3}{(A-x)^3} \cdot \frac{1}{t}}}. \quad (21)\ \mathbf{I}$$

Ausführung der Jodatversuche.

Die Ausführung der Versuche erfolgte nach der obigen Erörterung in der Weise, dafs man sich zunächst Lösungen von Chromchlorid $[Cr_2Cl_6] = a$, Kaliumjodat $[KJO_3] = b$ und Kaliumjodid $[KJ] = c$ so herstellt, dafs annähernd

$$a = 3\,b = 3/8\,c;\ b = 1/3\,a;\ c = 8/3\,a \text{ wird.}$$

Nachdem die Konzentrationen a, b, c durch Analyse (Titration des Kaliumjodates zur Feststellung seines Wirkungswertes) kontrolliert sind, mischt man für jeden einzelnen Versuch v_1 ccm Chromchloridlösung mit v_2 ccm Jodatlösung und v_3 ccm Jodidlösung. v_1 und v_2 werden zunächst zusammen im Thermostaten auf 25° vorgewärmt, ebenso die Jodidlösung, aber getrennt von den beiden andern. Zu bestimmter Zeit werden nun von der Jodidlösung etwa 10 oder 20 ccm mit der Pipette zu der Mischung des Chromchlorids und Kaliumjodats gegeben, gut umgeschwenkt und sofort mit der Titration begonnen, indem man mittels Pipette dem Reaktionsgemisch 2 oder 5 ccm entnimmt und unter gleichzeitigem Ablesen der Zeit in das 10—20fache Volumen kaltes Wasser einfliefsen läfst, wodurch die Reaktion soweit gebremst wird, dafs sie während der Titration kaum nennenswert fortschreitet.

Es erübrigt noch, was bis jetzt als bekannt vorausgesetzt wurde, die Volumina v_1, v_2, v_3 so zu bestimmen, dafs sie der (S. 48) gestellten Bedingung entsprechen, wonach $A = 3\,B = 3/8\,C$ sein soll. Eine der drei Gröfsen kann frei gewählt werden, und es ist zweckmäfsig, v_3 so festzusetzen, dafs dieses Volumen ohne Zeitverlust mittels einer Pipette schnell zugesetzt werden kann. Dann ist v_1 und v_2 nach v_3 zu bestimmen.

Wir mischen

v_1 ccm $[Cr_2Cl_6] = a$; v_2 ccm $[KJO_3] = b$; v_3 ccm $[KJ] = c$,

oder $v_1 a \quad v_2 b \quad v_3 c$ mole.

Nun soll sich verhalten

$$v_1 a : v_2 b : v_3 c = A : B : C = 1\ 1/3 : 8/3.$$

Daraus ergibt sich

$$v_3 c = 8/3\ v_1 a \quad \text{und} \quad 1/3\ v_3 c = 8/3\ v_2 b,$$

oder ???

Die Anzahl x der zur Zeit t gebildeten g mole J_2 berechnet sich aus der Anzahl a ccm der verbrauchten Thiosulfatlösung, wenn deren Normalität n ist und 2 bezw. 5 ccm des Reaktionsgemisches titriert wurden, zu

$$x = \frac{a \cdot n}{2 \cdot 2} \quad \text{bezw.} \quad x = \frac{a \cdot n}{5 \cdot 2}.$$

Die Werte a und x sind in den Tabellen weiter unten zugleich mit den entsprechenden t-Werten und berechneten k″-Werten zusammengestellt.

Berechnung der Versuche unter Annahme B.

Ein Teil der Versuche wurde nun auch noch unter der Annahme B durchgerechnet, wonach die Hydrolyse nach Gleichung (5) erfolgt.

Nach Gl. 16 ist hier entsprechend

$$6\,Cr''' + JO_3 + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH'' + 3\,J_3'. \qquad (22)$$

Da wir es mit denselben Lösungen zu tun haben wie oben, so sind die Anfangskonzentrationen

$[Cr^{\cdots}] = A_2 = 2\,A;\quad [JO_3'] = B;\quad [J'] = C;\quad [CrOH^{\cdot\cdot}] = D = O.$

Zur Zeit t sind x g mole J_2 gebildet, also

$$[Cr^{\cdots}] = A - 2x;\quad [JO_3'] = B - 1/3\,x;\quad [J'] = C - 8/3\,x;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = 2x.$$

Nach Gleichung 6 ist

$$K = \frac{[Cr^{\cdot\cdot}OH]\cdot[H^{\cdot}]}{[Cr^{\cdots}]} \quad \text{oder} \quad [H^{\cdot}] = \frac{K\cdot[Cr^{\cdots}]}{[CrOH^{\cdot\cdot}]}.$$

Nach Gl. 14 ist dann hier

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k\cdot K^2\,\frac{[Cr^{\cdots}]^2\,[JO_3']\cdot[J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2}. \qquad (23)$$

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{(A_2 - 2x)^2\cdot\left(B - \frac{1}{3}x\right)\left(C - \frac{8}{3}x\right)^2}{4x^2}\cdot k\cdot K^2$$

$$= k\cdot K^2\,\frac{2\cdot2\cdot8\cdot8\left(\frac{A_2}{2} - x\right)^2(3B - x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2}{3\cdot3\cdot3\cdot4\qquad 4x^2}$$

$$= k'\cdot\frac{\left(\frac{A_2}{2} - x\right)^2(3B - x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2}{4x^2};\quad k' = k\cdot K^2\,\frac{64}{27},$$

da $$\frac{A_2}{2} = A = 3B = \frac{3}{8}C,$$

so wird $$\frac{dx}{dt} = k'\cdot\frac{\left(\frac{A_2}{2} - x\right)^5}{4x^2}.$$

Zur Verifizierung wird integriert

$$\int\frac{4x^2\cdot dx}{\left(\frac{A_2}{2} - x\right)^5} = \int k'\,dt = k't,$$

hieraus durch Partialbruchzerlegung schliefslich

$$k' = \frac{1}{t}\,\frac{1}{12\left(\frac{A_2}{2}\right)^2}\cdot\frac{x^3\left(4\frac{A_2}{2} - x\right)}{\left(\frac{A_2}{2} - x\right)^4} = \frac{1}{12\left(\frac{A_2}{2}\right)^2}\cdot k''. \qquad (24)\ \textbf{II}$$

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist (cf. p. 61 ff.), zeigen die nach I berechneten k-Werte durchgehends bessere Konstanz als die nach II berechneten, was die Annahme A wieder wahrscheinlich macht. Da indes zu Anfang wegen der grofsen Geschwindigkeit der Jodbildung die Werte manchmal etwas unsicher sind, besonders wenn ein Überschufs von Kaliumjodid oder Kaliumjodat angewandt wurde, so wurde bei den meisten Versuchen die Rechnung zuerst in der Weise durchgeführt, dafs die Zeit, zu der $x = \frac{A}{2}$ bezw. $x = \frac{A_2}{4}$ wird, was graphisch durch Intrapolation zu finden ist, als neuer Zeitnullpunkt und der entsprechende x-Wert als neuer Nullwert genommen wurde. Um die Gleichung dann auf die so erhaltenen neuen Werte anwenden zu können, müssen für alle Ionenarten die nunmehrigen neuen Anfangskonzentrationen berechnet werden unter Anwendung der bis dahin den Reaktionsverlauf ausdrückenden Gleichung. Die neuen t- und x-Werte sind in den Tabellen als t_1 und x_1-Werte eingetragen, wobei also x_{1_0} immer die Anzahl g mole, J/Liter bedeutet, welche gebildet wurden, wenn die Hälfte des ersten Äquivalentes des vorhandenen Chlorids verbraucht ist. Für diesen Fall leiten sich folgende Gleichungen ab:

Annahme A.

Hydrolyse nach Gleichung 2: $Cr_2Cl_6 + 2\,H_2O$ etc.

Nach Gl. 16 ist

$$3\,\dddot{Cr}_2 + 5\,JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH'' + 3\,J_3'.$$

Ausgangskonzentration:

$$[\dddot{Cr}_2] = A;\ [JO_3'] = B;\ [J'] = C;\ [CrOH''] = D\ (=0).$$

Nach t Min. gebildet x mol/Liter J_2, dann

$$[\dddot{Cr}_2] = A - x;\ [JO_3'] = B - 1/3\,x;\ [J'] = C - 3/8\,x;$$
$$[CrOH''] = D + 2\,x;$$

für $x = 1/2\,A$; $B = 1/3\,A$; $C = 8/3\,A$ wird

$$[\dddot{Cr}_2] = A - 1/2\,A;\ [JO_3'] = 1/3\,A - 1/6\,A;$$
$$= 1/2\,A; \qquad = 1/6\,A;$$
$$[J'] = 8/3\,A - 8/6\,A;\ [CrOH''] = A.$$
$$= 8/6\,A; \qquad = A.$$

Dies sind die neuen Anfangskonzentrationen, wenn t den neuen Zeit-Nullpunkt bildet. Wir setzen $1/2\,A = A_1$. Nach weiteren t Min. sind dann x mol pro Liter J_2 neugebildet und

$$[\dddot{Cr}_2] = A_1 - x_1;\ [JO_3'] = 1/3\,A_1 - 1/3\,x_1;\ [J'] = 8/3\,A' - 8/3\,x_1;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = 2\,A_1 + 2\,x_1.$$

Nach Gl. 17 ist

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{[\dddot{Cr}_2] \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2}$$
$$= k \cdot K \frac{(A_1 - x_1)\left(\frac{1}{3}A_1 - \frac{1}{3}x_1\right)\left(\frac{8}{3}A_1 - \frac{8}{3}x_1\right)^2}{(A_1 + 2x_1)^2}.$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{1 \cdot 8 \cdot 8\,(A_1 - x_1)^4}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4\,(A_1 + x_1)^2},$$

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A_1 - x_1)^4}{(A_1 + x_1)^2};\ k' = k \cdot K \frac{16}{27}.$$

Durch Integration folgt schliefslich

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{3\,A_1}{1} \cdot \frac{3\,A_1^2 x_1 + x_1^3}{(A_1 - x_1)^3}. \qquad (25)\ \textbf{III}$$

Annahme B.

Hydrolyse nach Gl. 5: $CrCl_3 + H_2O = \text{etc.}$

Nach Gl. 22 ist

$$6\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'.$$

Ausgangskonzentration:

$[Cr^{\cdot\cdot\cdot}] = A_2 = 2\,A;\ [JO_3'] = B;\ [J'] = C;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = D = O.$

Nach t Min. gebildet x mol/Liter J_2, dann

$$[Cr^{\cdot\cdot\cdot}] = A_2 - 2\,x;\ JO_3' = B - 1/3\,x;\ [J'] = C - 8/3\,x;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = 2\,x.$$

Für $x = 1/4\,A_2;\ B = 1/6\,A_2;\ C = 4/3\,A$ wird

$$[Cr^{\cdot\cdot\cdot}] = A_2 - \frac{A_2}{4};\ [JO_3'] = \frac{1}{6}A_2 - \frac{1}{12}A_2;\ [J'] = \frac{4}{3}A_2 - \frac{8}{12}A_2;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = \frac{2 \cdot A_2}{4} = \frac{A_2}{2}.$$

Dies sind wieder die neuen Anfangskonzentrationen.

Nach weiteren t Min. sind x mol/Liter J_2 neugebildet.

Dann $[Cr^{\cdots}] = \frac{A_2}{2} - 2x_1$; $[JO_3'] = \frac{A_2}{12} - \frac{1}{3}x_1$;

$$[J'] = \frac{2}{3}A_2 - \frac{8}{3}x_1; \quad [CrOH^{\cdot\cdot}] = \frac{A_2}{2} + 2x_1;$$

nach Gl. 23 ist

$$d[J_2] = k \cdot K^2 \frac{[Cr^{\cdots}]^2 \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]}$$

$$= k \cdot K^2 \frac{\left(\frac{A_2}{2} - 2x_1\right)^2 \left(\frac{A_2}{12} - \frac{1}{3}x_1\right)\left(\frac{2}{3}A_2 - \frac{8}{3}x_1\right)^2}{\left(\frac{A_2}{2} + 2x_1\right)^2}$$

$$= k \cdot K^2 \frac{4 \cdot 8 \cdot 8 \cdot \left(\frac{A_2}{4} - x_1\right)^2 \left(\frac{A_2}{4} - x_1\right)\left(\frac{A_2}{4} - x_1\right)^2}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4 \left(\frac{A_2}{4} + x_1\right)^5}$$

Für $\frac{A_2}{4} = A_1$ wird

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A_1 - x_1)^5}{(A_1 + x_1)^5}; \quad k' = \frac{64}{37} \cdot k \cdot K^2.$$

Die Integration ergibt

$$k' = \frac{1}{t}\left[\frac{A_1^2}{(A_1 - x_1)^4} - \frac{4A_1}{3(A_1 - x_1)^3} + \frac{1}{2(A_1 - x_1)^2} + c\right] \quad (26)\ \textbf{IV}$$

Die Bedingung $x_1 = 0$ liefert $C = -\frac{1}{6A_1^2}$.

Die bisherigen Gleichungen bezogen sich alle auf Versuche, bei denen die Mengenverhältnisse so gewählt waren, dafs sie nach Gleichung 16 oder 22 einem Äquivalent Chlor in der Lösung entsprechen, d. h. dafs sie verbraucht waren, wenn 1 Cl durch OH ersetzt war, wobei Jodkalium in solchem Überschufs sich befand, dafs es eben theoretisch ausreichte, um das hierbei gebildete Jod in Lösung zu halten (Gl. 18). Im Folgenden sollen nun noch Gleichungen abgeleitet werden für Versuche, in denen eine der Lösungen im Überschufs zugegeben worden war, sowohl unter der Annahme A als B,

teils für den Gesamtverlauf, teils unter Beziehung auf neue t- und x-Werte, wobei wieder $x_{10} = \frac{A}{2} = \frac{A_2}{4}$ gesetzt wird.

1. Doppelte Menge Jodkalium. Nach Gl. 16 ist

$$3\,\dddot{Cr}_2 + [JO_3'] + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'.$$

Ausgangskonzentration:

$$[Cr_2] = A;\ [JO_3'] = B;\ [J'] = C;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = D = O,$$

zur Zeit t gebildet. x mol/Liter J_2, dann

$$[\dddot{Cr}_2] = A - x;\ [JO_3'] = B - 1/3\,x;\ [J'] = C - 8/3\,x;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = 2\,x.$$

Nun ist $B = 1/3\,A$; $C = 16/3\,A$, dahier für $x = 1/2\,A$:

$$[\dddot{Cr}_2] = A - 1/2\,A;\ [JO_3'] = 1/3\,A - 1/6\,A;$$
$$= 1/2\,A \qquad = 1/6\,A$$
$$[J'] = 16/3\,A - 4/3\,A;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = A.$$
$$= 4\,A \qquad = A.$$

Nach weiteren t Min. x mol/Liter J_2 neugebildet, dann

$$[Cr_2] = 1/2\,A - x_1;\ [JO_3'] = 1/6\,A - 1/3\,x_1;\ [J'] = 4\,A - 8/3\,x_1;$$
$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = A + 2\,x_1.$$

Nach Gl. 17 ist

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{[\dddot{Cr}_2] \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2}$$
$$= k \cdot K \frac{\left(\frac{A}{2} - x_1\right) \cdot \left(\frac{A}{6} - \frac{1}{3}\,x_1\right) \left(4\,A - \frac{8}{3}\,x_1\right)^2}{(A + 2x_1)^2}.$$

$\frac{A}{2} = A_1$ gesetzt

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{8 \cdot 8 \cdot (A_1 - x_1)\,(A_1 - x_1)\,(3\,A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2}$$
$$\frac{16}{17}\,k \cdot K \frac{(A_1 - x_1)^2\,(3\,A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2} = k' \cdot \frac{(A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2}\,(3\,A_1 - x_1)^2.$$

Integriert

$$K' = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{A_1 - x_1} + \frac{4}{3\,A_1 - x_1} - \frac{2}{A_1} \ln \frac{3\,A_1 - x_1}{A^1 - x_1} + C\right]. \quad (27)$$ V

Die Ableitung der Reaktionsgleichung für den Gesamtverlauf gestaltet sich unter denselben Bedingungen folgendermafsen:

Annahme A. Gl. 17 geht über in

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A-x)\left(\frac{3}{8}C - x\right)^2 (3B-x)}{x^2}$$

$$= k' \frac{(A-x)^2 (2A-x)^2}{x^2}.$$

Die Integration liefert

$$k't = \frac{1}{A-x} - \frac{4}{A} \ln \frac{2A-x}{A-x} + \frac{2A-x}{4} + C, \quad (28)\ \textbf{VI}$$

wobei $C = -\frac{1}{A}\left(1 - 2{,}302 \cdot \log(2+2)\right) = -\frac{1}{A}\,0{,}2283$ ist.

Für Annahme B geht Gl. 23 über in

$$\frac{dx}{dt} = k'' \frac{(A-x)^2\left(\frac{3}{8}C - x\right)(3B-x)}{x^2}.$$

Oder, da $C = 2 \cdot \frac{8}{3}A$; $B = \frac{1}{3}A$

$$\frac{dx}{dt} = k'' \frac{(A-x)^3 (2A-x)^2}{x^2}.$$

Die Integration liefert

$$k''t = \frac{1}{2(A-x)^2} - \frac{4}{A(A-x)} + \frac{8}{A^2} \ln \frac{2A-x}{A-x} - \frac{4}{A(2A-x)} + C, \quad (29)\ \textbf{VII}$$

wobei $C = \frac{1}{A^2} \cdot 0{,}04340$ ist.

2. Dreifache Menge Jodkalium. Annahme A.

Nach Gl. 16 ist

$$3\,\dddot{Cr}_2 + JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'.$$

Anfangskonzentration:

$$[\dddot{Cr}_2] = A;\ [JO_3'] = B;\ [J'] = C;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = D\ (= 0).$$

Nach t Min. x mol/Liter J_2 gebildet, dann

$$[Cr_2] = A - x;\ [JO_3'] = B - \frac{1}{3}x;\ [J'] = C - \frac{8}{3}x;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = D + 2x.$$

Nun ist $B = \frac{1}{3}A;\ C = 8A;$ daher für $x = \frac{A}{2}$

$$[\dot{\dot{C}}r_2] = A - \frac{A}{2};\quad [JO_3] = \frac{A}{3} - \frac{A}{6};$$

$$= \frac{A}{2} \qquad\qquad = \frac{A}{6}$$

$$[J'] = 8A - \frac{4}{3};\quad [CrOH^{\cdot\cdot}] = A$$

$$= \frac{20}{3}A \qquad\qquad = A.$$

Nach weiteren t Min. sind neugebildet x mol/Liter J, daher

$$[\dot{\dot{C}}r_2] = \frac{A}{2} - x_1;\ [JO_3'] = \frac{A}{6} - \frac{1}{3}x_1;\ [J'] = \frac{20}{3}A - \frac{8}{3}x_1;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = A + 2x_1.$$

Nach Gl. 17 ist

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{[\dot{\dot{C}}r_2] \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2}$$

$$= k \cdot K \cdot \frac{\left(\frac{A}{2} - x_1\right)\left(\frac{A}{6} - \frac{1}{3}x_1\right)\left(\frac{20}{3}A - \frac{8}{3}x_1\right)}{(A + 2x_1)^2}$$

für $\frac{A}{2} = A_1$

$$= k \cdot K \cdot \frac{8 \cdot 8}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4} \cdot \frac{(A_1 - x_1)(A_1 - x_1)(5A_1 - x_1)^2}{(A + x_1)^2}$$

$$= k' \frac{(A_1 - x_1)^2 (5A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2};\quad k' = k \cdot K \cdot \frac{16}{27},$$

integriert

$$k' = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{4A_1 - x_1} - \frac{3}{8A_1} \ln \frac{5A_1 - x_1}{A_1 - x_1} + C\right]. \qquad (30)\ \textbf{VIII}$$

$x_1 = 0$ liefert $\quad C = -\frac{0{,}0965}{A_1}.$

Ableitung der Reaktionsgleichung für den Gesamtverlauf der Jodbildung.

Annahme A. Gl. 17 geht über in

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A-x)^2 (3A-x)^2}{x^2}.$$

Die Integration liefert

$$k't = \frac{1}{4(A-x)} - \frac{3}{4A} \ln \frac{3A-x}{A-x} + \frac{9}{4(3A-x)} + C, \quad (31)\ \textbf{IX}$$

wobei $C = -\frac{1}{A} \cdot 0{,}1763 \ (= -14{,}13).$

Annahme B. Gl. 23 geht über in

$$\frac{dx}{dt} = k'' \frac{(A-x)^3 (3A-x)^2}{x^2}.$$

Integriert

$$k''t = \frac{1}{8(A-x)^2} - \frac{3}{4A(A-x)} + \frac{15}{16A^2} \ln \frac{3A-x}{A-2} - \frac{9}{8A} \frac{1}{3A-x} + C, \quad (32)\ \textbf{X}$$

wobei $C = = \frac{1{,}423}{48} \cdot \frac{1}{A^2} \ (= -190{,}3).$

3. Doppelte Menge Kaliumjodat. Annahme A.

Nach Gl. 16 ist

$$3\,\dddot{Cr}_2 + JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'.$$

Anfangskonzentration:

$$[\dddot{Cr}_2] = A;\ [JO_3'] = B;\ [J'] = C;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = D\ (= 0).$$

Nach t Min. sind x mol/Liter J_2 gebildet, daher

$$[Cr_2] = A - x;\ [JO_3'] = B - \frac{1}{3};\ [J'] = C - \frac{8}{3} x;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = D + 2x.$$

Nun ist aber hier

$$B = \frac{2}{3} A;\ C = \frac{8}{3} A;\ \text{daher für } x = \frac{A}{2}$$

$$[\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr_2}] = A - \frac{A}{2};\ [JO_3'] = \frac{2A}{3} - \frac{A_1}{6};\ [J'] = \frac{8}{3}A - \frac{4}{3}A;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = A.$$

Nach weiteren t Min. sind x mole/Liter neues J_2 gebildet, daher

$$[\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr_2}] = \frac{A}{2} - x_1;\ [JO_3'] = \frac{A}{2} - \frac{x_1}{3};\ [J'] = \frac{4}{3}A - \frac{8}{3}x;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot} = A + 2x_1.$$

Nach Gl. 17 ist

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{[\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr_2}] \cdot [JO_3'] \cdot [J']^2}{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2},$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{\left(\frac{A}{2} - x_1\right)\left(\frac{A}{2} - \frac{1}{3}x_1\right)\left(\frac{4}{3}A - \frac{8}{3}x_1\right)}{(A + 2x_1)^3}.$$

$\frac{A}{2} = A_1$ gesetzt

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{8 \cdot 8}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4} \frac{(A_1 - x_1)(3A_1 - x_1)(A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2}$$

$$= k' \frac{(3A_1 - x_1)^2 (A_1 - x_1)^3}{(A_1 + x_1)^2};\ k' = \frac{16}{27} k \cdot K.$$

Integriert

$$k' = \frac{1}{t}\left[\frac{A_1}{(A_1 - x_1)^2} - \frac{3}{A_1 - x_1} + \frac{2}{A} \ln \frac{3A_1 - x_1}{A_1 - x_1} + C\right]. \quad (33)\ \textbf{XI}$$

$$x_1 = 0 \text{ gibt } C = -\frac{0{,}19715}{A_1}.$$

Ableitung der Gleichung für den Gesamtverlauf der Jodbildung von Anfang an.

Annahme A. Gl. 17 geht über in

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A - x)^3 (2A - x)}{x^2},$$

integriert

$$k't = \frac{A}{2(A - x)^2} + \frac{4}{A} \ln \frac{2A - x}{A - x} - \frac{3}{A - x} + C, \quad (34)\ \textbf{XII}$$

wobei $$C = -\frac{1}{A} 0{,}2717\ (= -24{,}48).$$

Annahme B. Gl. 23 geht über in

$$\frac{dx}{dt} = k'' \frac{(A-x)^4 (2A-x)}{x^2},$$

integriert

$$k''t = \frac{A}{3(A-x)} - \frac{3}{2(A-x)^2} + \frac{4}{A(A-x)} - \frac{4}{A^2} \ln \frac{2A-x}{A-x} + C, \quad (35)$$ **XIII**

wobei $C = -\frac{1}{A^2} \cdot 0{,}0616 \; (= -500{,}0).$

4. Doppelte Menge Chromchlorid. Annahme A. Nach Gl. 16 ist

$$3\,\dddot{Cr}_2 + JO_3' + 8\,J' + 3\,H_2O = 6\,CrOH^{\cdot\cdot} + 3\,J_3'.$$

Anfangskonzentration:

$$[\dddot{Cr}_2] = A;\; [JO_3'] = B;\; [J'] = C;\; [CrOH^{\cdot\cdot}] = D = 0.$$

Nach t Min. sind x mol/Lit. J_2 gebildet, daher

$$[\dddot{Cr}_2] = A - x;\; [JO_3'] = B - \frac{x}{3};\; [J'] = C - \frac{8}{3}x;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = D + 2x.$$

Nun ist aber

$$B = \frac{1}{6}A;\; C = \frac{4}{3}A;\; \text{daher für } x = \frac{A}{4}$$

$$[\dddot{Cr}_2] = A - \frac{A}{4};\; [JO_3'] = \frac{A}{6} - \frac{A}{12};\; [J'] = \frac{4}{3}A - \frac{2}{3}A;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = \frac{A}{2}.$$

Nach weiteren t Min. sind x mol/Lit. J_2 neugebildet, daher

$$[\dddot{Cr}_2] = \frac{3}{4}A - x_1;\; [JO_3'] = \frac{A}{12} \cdot \frac{1}{3} x_1;\; [J'] = \frac{2}{3}A - \frac{8}{3}x_1;$$

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = \frac{A}{2} + 2x_1.$$

Nach Gl. 17 ist

$$\frac{d[J_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot K \frac{[\dddot{Cr}_2] \cdot [JO_3'] [J']^2}{[Cr\,OH^{\cdot\cdot}]^2}$$

$$= k \cdot K \frac{\left(\frac{3}{4} A - x_1\right)\left(\frac{A}{12} - \frac{1}{3} x_1\right)\left(\frac{2}{3} A - \frac{8}{3} x_1\right)^2}{\left(\frac{A}{2} + 2x'\right)^2},$$

für $\frac{A_4}{4} = A_1$

$$= k \cdot K \frac{8 \cdot 8}{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4} \cdot \frac{(3A_1 - x_1)(A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2}$$

$$= k' \frac{(3A_1 - x_1)(A_1 - x_1)^2}{(A_1 + x_1)^2}; \quad k' = \frac{16}{27} k \cdot K.$$

Integriert

$$k' = \frac{1}{t}\left[\frac{A_1}{(A_1 - x_1)^2} - \frac{3}{A_1 - x_1} + \frac{2}{A_1} \ln \frac{3A_1 - x_1}{A_1 - x_1} + C\right], \quad (36)\ \textbf{XIV}$$

für $x_1 = 0$ ist: $\qquad C = -\frac{0{,}19715}{A_1}$.

In den folgenden Tabellen sind nun die Versuche in der Reihenfolge zusammengestellt, dafs sich an erster Stelle die finden, bei welchen nach Gl. 16 die Lösungen in solchen Verhältnissen gemischt sind, dafs sie eben ausreichen, um 1 Cl durch 1 OH zu ersetzen und das gebildete Jod in Lösung zu halten (nach Gl. 18). Um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen, sind die ursprünglichen Lösungen in verschiedener Weise verdünnt worden. Die Versuche sind demgemäfs geordnet nach wachsenden Verdünnungen. Dann folgen die Versuche mit doppelter Menge Jodkalium, dann die mit dreifacher Menge KJ, dann die mit doppelter Menge Kaliumjodat, schliefslich ein Versuch mit doppelter Menge Chromchlorid. In einzelnen Fällen, in denen aus dem Diagramm deutlich zu ersehen war, dafs bei einem x-Wert ein Versuchsfehler (Titrations- oder Pipettenfehler) vorliegen mufste, sind sie durch solche ersetzt, die dem Diagramm entsprechen. In der Tabelle sind solche Werte mit + bezeichnet. Die verhältnismäfsig grofsen Schwankungen in den k' und k''-Werten während desselben Versuchs erklären sich aus den zahlreichen

Versuchsfehlern und den komplizierten Formeln. Für die Absolutwerte k′ und k″ gilt dasselbe. Ein Fehler von 1 % im x-Wert kommt im k′-Wert als Fehler von ca. 10 % zur Wirkung.

Das weitere ist aus den Tabellen selbst zu entnehmen bezw. aus den Figuren zu ersehen. Zum Schlufs folgen zwei Versuche, welche mit Hilfe der Kaliumjodidjodatmethode beweisen sollen, dafs nach dem Ersatz von 1 Cl durch 1 OH eine Unstetigkeit auftritt in der den Vorgang darstellenden Kurve.

Versuch I.

Es werden gemischt

$v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid; $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$

$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat; $[KJO_3] = b = 0{,}03355$

$v_3 = 0$ cm³ Wasser

$v_4 = 10{,}00$ cm³ Kaliumjodid; $[KJ] = c = 0{,}2660$

$$[\dddot{Cr}_2] = A = 0{,}03333; \quad [JO_3'] = B = 0{,}01111 = \frac{1}{3} A;$$

$$[J'] = C = 0{,}08888 = \frac{8}{3} A$$

$$[Cr] = 2A = A_2 = 0{,}06666; \quad [Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01023;$$

$$x = a \cdot 0{,}0022 \cdot 53$$

$$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}01667;$$

für $t = 1{,}08$ Minuten (graphisch bestimmt).

Tabelle 14.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2,27 cm³	6,7	7,2	7,7	8,0	8,6	8,9	9,8	10,3	10,55	10,78	11,4	11,63
Zeit t Min.	0,50	0,93	1,43	1,85	2,85	3,68	6,17	8,17	11,27	15,63	21,08	30,5
$x = 10^{-3}$	15,10	16,22	17,35	18,03	19,38	20,05	22,08	23,21	23,77	24,29	25,68	26,20
k′ nach I (A)	*1,14*	*0,916*	*0,895*	*0,884*	*0,940*	*0,936*	*1,22*	*1,48*	*1,36*	*1,22*	*1,80*	*1,63*
k″ nach II (B)	7,36	6,27	6,48	6,66	9,67	7,98	12,1	16,0	15,6	15,0	24,1	24,4
t_1-Werte: t_0 für $x = \frac{A}{2}$			0,35	0,77	1,77	2,60	5,09	7,09	10,19	14,55	20,00	29,42
$x_1 = 10^{-3}$			0,68	1,36	2,71	3,38	5,41	6,54	7,10	7,62	9,01	9,53
k′ nach III (A)			*0,40*	*0,41*	*0,47*	*0,47*	*0,64*	*0,78*	*0,70*	*0,63*	*0,81*	*0,73*

Mittelwert von III: $k'' = 0{,}604$; $k' = \frac{k''}{3\,A_1} = 12{,}07$.

Versuch II.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03333$
$v_3 = 10$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2] = A = 0{,}02498$; $[JO_3] = B = 0{,}008327 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}06662 = \frac{8}{3} A$

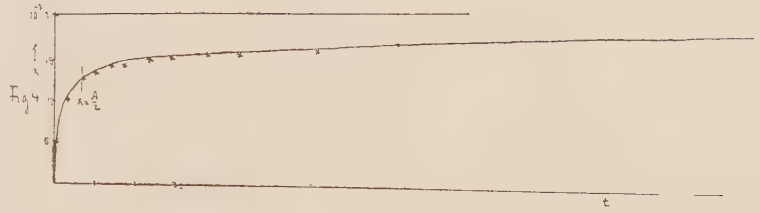
$[Cr] = 2\,A = A_2 = 0{,}04996$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01127$; $x = a \cdot 0{,}002818$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}01249$; für $t = 1{,}15$ Minuten (graphisch bestimmt).

Tabelle 15.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2,0 cm³	3,6	4,5	4,73	5,07	5,05	5,45	5,46	5,79	5,71	5,96	6,29	6,65	6,69
t	0,533	1,23	1,95	2,62	3,20	4,45	5,70	7,45	9,07	12,82	17,01	23,95	36,62
$x = 10^{-3}$	10,15	12,68	13,33	14,29	14,23	15,36	15,39	16.32	16,09	16,80	17,73	18,74	18,86
k″ nach I	*0,602*	*0,888*	*0,768*	*0,912*	*0,725*	*0,917*	*0,725*	*0,895*	*0,654*	*0,676*	*0,860*	*1,13*	*0,799*
k″ nach II	3,64	6,30	5,71	7,3	5,78	8,06	6,40	8,68	6,16	6,87	9,75	14,7	10,6
t_1-Werte: t_0 für $x = \frac{A}{2} = \frac{A_2}{4}$		0,083	1,080	1,467	2,05	3,30	4,55	6,30	7,92	11,67	15,86	22,80	35,47
$x_1 = 10^{-3}$		0,19	0,84	1,80	1,74	2,87	2,90	3,83	3,60	4,30	5,24	6,25	6,37
k″ nach III (A)		*0,571*	*0,311*	*0,473*	*0,322*	*0,465*	*0,344*	*0,452*	*0,311*	*0,328*	*0,430*	*0,572*	*0,398*
k″ nach IV (B)		1229	678	1109	746,9	1162	863	1222	825	927	1337	2023	1436

Mittelwert nach III: $k'' = 0{,}392$; $k' = \frac{k''}{3\,A_1} = \mathit{10{,}45}$.



Versuch III.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$

$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$

$v_3 = 20$ cm³ Wasser

$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2] = A = 0{,}01998$; $[JO_3'] = B = 0{,}00666 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}05328 = \frac{8}{3} A$

$[Cr] = 2\,A = A_2 = 0{,}03996$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01023$; $x = a \cdot 0{,}002158$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00999$; für $t = 2{,}0$ Minuten (graphisch bestimmt).

Tabelle 16.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2,37 cm³	3,25	4,25	4,55	4,99	4,95	5,15	5,25	5,65	5,84	6,29	6,70	7,13	7,54	7,62
t	0,45	1,12	1,95	2,62	3,40	4,65	5,95	7,95	11,95	19,95	34,95	54,95	87	124
$x = 10^{-3}$	7,01	9,17	9,82	10,57	+ 10,80	+ 11,30	+ 11,65	12,19	12,60	13,57	14,46	15,39	16,27	16,44
k″ nach I (A)	*0,351*	*0,545*	*0,463*	*0,542*	*+ 0,479*	*+ 0,475*	*+ 0,460*	*0,482*	*0,417*	*0,476*	*0,514*	*0,686*	*0,970*	*0,808*
k′ nach II (B)	*1,976*	*3,57*	*3,19*	*3,99*	*+ 3,61*	*+ 3,75*	*+ 3,77*	*4,19*	*3,81*	*4,93*	*6,10*	*7,66*	*16,64*	*14,5*
t_1-Werte: t_0 für $x = \frac{A}{2}$				0,62	1,40	2,65	3,95	5,95	9,95	17,95	32,95	52,9	85	122
$x_1 = 10^{-3}$				0,58	0,69	1,12	1,34	2,20	2,61	3,58	4,47	5,40	6,28	6,45
k″ nach III (A)				*0,337*	*0,184*	*0,182*	*0,160*	*0,238*	*0,200*	*0,237*	*0,257*	*0,546*	*0,491*	*0,406*

Mittelwert nach III: $k'' = 0{,}275$; $k' = \frac{k''}{3\,A_1} = 9{,}17$.

Die mit + bezeichneten x-Werte sind für die Berechnung nach I und II dem Diagramm entnommen. Die „Konstanten", die sich auf diese Weise ergeben, sind ebenfalls mit + bezeichnet.

Versuch IV.

Gemischt: v_1 cm³ = 10,02 cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}09955 = a$
v_2 cm³ = 9,91 cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03355 = b$
v_3 cm³ = 20 cm³ Wasser
v_4 cm³ = 10 cm³ Kaliumjodid $[KJ] = 0{,}2660 = c$

$[Cr_2] = A = 0{,}01998$; $[JO_3'] = B = 0{,}00666 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}05328 = \frac{8}{3} A$

$[Cr] = 2\,A = A_2 = 0{,}03996$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01020$; $x = a \cdot 0{,}002151$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00999$; für t = 1,70 Minuten nach Diagramm.

Tabelle 17.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2,37 cm³	3,9	4,70	5,4		5,1	5,1		5,7	6,1		6,8	7,0	7,35
t Minuten	1,03	1,87	2,63	2,63	3,65	5,40	5,40	7,90	17,1	17,1	32	42	72
$x = 10^{-3}$	8,39	10,11	(11,62)	+ 10,93	10,97	(10,97)	+ 11,92	12,26	(13,12)	+ 13,88	14,63	15,06	15,81
k′ nach I (A)	*0,368*	*0,575*	(0,02)	*0,667*	*0,494*	(0,334)	*0,599*	*0,507*	(0,409)	*0,689*	*0,639*	*0,683*	*0,757*
t_1-Werte: t_{1_0} für $x = \frac{A}{2}$		0,17	0,93		1,95	3,70		6,20	15,40		30,3	40,3	70,3
$x_1 = 10^{-3}$		0,12	1,63		0,98	0,98		2,27	3,13		4,64	5,07	5,82
k′ nach III (A)		*0,22*	(0,90)		*0,21*	(0,11)		*0,24*	(0,19)		*0,31*	*0,32*	*0,35*

Mittelwert nach I: $k'' = 0{,}623$; $k' = \frac{k''}{3\,A} = 10{,}4$; Mittelwert nach III: $k'' = 0{,}27$; $k' = \frac{k''}{3A_1} = 9{,}0$.

Versuch V.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 30$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$$[Cr_2] = A = 0{,}01664; \quad [JO_3'] = B = 0{,}005547 = \frac{1}{3} A; \quad [J'] = 0{,}04437 = \frac{8}{3} A = C$$

$$[Cr] = 2\,A = A_2 = 0{,}03328; \quad [Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01127; \quad x = a \cdot 0{,}001134$$

$$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00832.$$

Tabelle 18.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 4,97 cm³	5,85	6,90	7,51	7,84	8,26	8,60	9,32	10,15	10,65	10,70
Zeit t Minuten	0,35	1,20	2,23	3,13	4,39	6,13	11,42	24,07	40,12	53,32
$x = 10^{-3}$	6,295	7,826	8,518	8,892	9,368	9,754	10,57	11,51	12,08	12,14
t_1-Werte: t_{1_0} für $x = \frac{A}{2}$			0,23	1,13	2,39	4,13	9,42	22,07	38,12	50,32
$x_1 = 10^{-3}$			0,198	0,572	1,048	1,434	2,25	3,19	3,76	3,82
k″ nach III (A)			*0,20*	*0,21*	*0,215*	*0,20*	*0,221*	*0,233*	*0,230*	*0,184*

Mittelwert: $k'' = 0{,}211$; $k' = \frac{k''}{3\,A_1} = 8{,}47$.

Versuch VI.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 30$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2] = A = 0{,}01664$; $[JO_3] = B = \frac{1}{3} A = 0{,}005547$; $[J'] = C = 0{,}04454 = \frac{8}{3} A$

$[Cr] = 2A = A_2 = 0{,}03328$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01020$; $x = a \cdot 0{,}002247$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00832$; für $t = 2{,}88$ Minuten nach Diagramm.

Tabelle 19.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2,27 cm³	2,50	3,00	3,40	3,60	—	3,90	—	4,20	—	4,30	4,53	—	4,87	4,87	5,35
t Minuten	0,53	0,98	1,58	2,62	2,62	4,20	4,20	5,58	5,58	7,83	11,08	11,08	16,25	20,78	37,75
$x = 10^{-3}$	5,616	6,739	7,638	(8,087)	+ 8,45	(8,76)	+ 8,95	(9,43)	+ 9,30	9,66	(10,18)	+ 10,30	10,97	11,01	12,02
k′ nach I (A)	*0,25*	*0,322*	*0,387*	*0,323*	*0,419*	*0,327*	*0,375*	*0,401*	*0,364*	*0,338*	*0,353*	*0,387*	*0,435*	*0,360*	*0,467*
k′ nach II (B)	*1,38*	*1,95*	*2,53*	*2,23*	*2,36*	*2,40*	*2,75*	*3,18*	*2,84*	*2,76*	*3,08*	*2,73*	*4,31*	*3,55*	*5,51*
t_1-Werte: t_1 für $x = \frac{A}{2}$						1,32	—	2,70	—	4,95	8,20	—	13,37	17,90	34,87
$x_1 = 10^{-3}$						0,44	—	1,11	—	1,34	1,86	—	2,62	2,69	3,70
k″ nach III (A)						*0,14*	—	*0,23*	—	*0,17*	*0,16*	—	*0,23*	*0,18*	*0,24*

Mittelwert nach III: $k'' = 0{,}19$; $k' = \frac{k''}{3 A_1} = 7{,}70$; nach I: $k'' = 7{,}53$.

Versuch VII.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}09955 = 9$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03355 = 6$
$v_3 = 60$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Jodkalium $[KJ] = 0{,}2660 = c$

$[Cr_2] = A = 0{,}01109$; $[JO_3'] = B = 0{,}003667 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}02934 = \frac{8}{3} A$

$[Cr] = 2A = A_2 = 0{,}02216$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01006$; $x = a \cdot 001020$.

Tabelle 20.

a cm³ $Na_2O_2O_3$ pro 4,93 cm³	3,35	4,58	4,90	5,42	5,70	6,25	6,76	6,53			
t Minuten	0,53	1,53	2,65	3,90	5,90	8,50	11,95	15,83			
$x = 10^{-3}$	3,418	(4,67)	(5,00)	(5,00)	5,816	6,377	6,388	6,663	+ 4,55	+ 5,10	+ 5,40
k′ nach I (A)	*0,167*	*0,252*	*0,209*	*0,252*	*0,228*	*0,292*	*0,210*	*0,215*	*0,220*	*0,233*	*0,231*

Mittelwert nach I: $k'' = 0{,}228$; $k' = \frac{k''}{3A} = 6{,}85$.

Versuch VIII.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm blaues Chlorid $[Cr_2Cl_3] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 60$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Jodkalium $[KJ] = c = 0{,}2660$

$$[Cr_2] = A = 0{,}01108; \quad [JO_3'] = B = 0{,}003667 = \frac{1}{3}\,A; \quad [J'] = B = 0{,}02934 = \frac{8}{3}\,A$$

$$[Cr] = 2A_2 = 0{,}02216; \quad [Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01038; \quad x = a \cdot 0{,}001038$$

$$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00554; \quad \text{für } t = 2{,}83 \text{ nach Diagramm.}$$

Tabelle 21.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 5 cm³	3,67	4,60	4,91	5,40	5,59	5,90	6,20	6,70	6,75	7,37	7,80	8,20	8,40
t Minuten	0,45	1,03	2,03	2,95	4,00	5,57	8,03	11,53	15,33	27,45	46,70	62,45	83
$x = 19^{-3}$	3,81	4,77	5,10	5,60	5,80	6,12	6,44	6,95	7,01	7,75	8,10	8,51	8,72
k′ nach I (A)	*0,320*	*0,419*	*0,306*	*0,362*	*0,331*	*0,337*	*0,333*	*0,413*	*0,333*	*0,404*	*0,428*	*0,583*	*0,605*
k″ nach II (B)	*1,78*	*2,63*	*2,00*	*2,55*	*2,42*	*2,60*	*2,72*	*3,74*	*3,06*	*4,32*	*5,19*	*8,13*	*9,13*
t_1-Werte: t_{1_0} für $\frac{A}{2}$				0,13	1,17	2,73	5,20	8,70	12,80	24,62	43,87	59,62	80,4
$x = 10^{-3}$				0,065	0,262	0,584	0,896	1,414	1,466	2,110	2,556	2,972	3,178
k″ nach III (A)				*0,30*	*0,14*	*0,16*	*0,16*	*0,21*	*0,16*	*0,20*	*0,20*	*0,29*	*0,30*

Mittelwert: $k'' = 0{,}177; \quad k' = \frac{k''}{3A_1} = 10{,}66.$

Versuch IX.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02\ cm^3$ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}09955 = a$

$v_2 = 9{,}91\ cm^3$ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03355 = b$

$v_3 = —$ Wasser

$v_4 = 20\ cm^3$ Kaliumjodid $[KJ] = 0{,}2660 = c$

$[\overline{Cr_2}] = A = 0{,}02499$; $[JO_3'] = B = 0{,}0833 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = c = 0{,}01333 = 2 \cdot \frac{8}{3} A$

$[\overline{Cr}] = 2A = A_2 = 0{,}04998$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}009843$; $x = a \cdot 0{,}002461$

$x = \frac{A}{2} = 0{,}01249$; für $+ = 0{,}465$ Minuten nach Diagramm.

Integrationskonstante $C = -10{,}91$.

Tabelle 22.

a cm^3 $Na_2S_2O_3$ pro 2 cm	5,50	0,55	7,15	7,50	7,73	8,07	8,30	8,80	9,00	9,19	9,52
t Minuten	0,517	1,12	1,97	2,70	3,67	5,38	7,43	11,18	14,35	19,68	28,35
$x = 10^{-3}$	13,53	16,12	17,59	18,45	19,02	19,86	20,42	21,65	21,65	22,61	23,43
t_1-Werte: t_{1_0} für $x = \frac{A}{2}$	0,052	0.652	1,50	2,24	3,21	4,92	6,97	10,72	10,72	19,22	27,89
$x_1 = 10^{-3}$	1,04	3,63	5,10	5,96	6,53	7,37	7,93	9,16	9,66	10,12	10,94
k' nach V (A)		*9,88*	*8,13*	*8,0*	*7,26*	*7,91*	*6,52*	*8,54*	*8,88*	*8,67*	*10,42*

Mittelwert nach V: $k' = 8{,}7$.

Versuch X.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 10$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Jodkalium $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2] = A = 0{,}01999$; $[JO_3'] = B = 0{,}0666 = \frac{A}{3}$; $[J'] = C = 0{,}1066 = 2 \cdot \frac{8}{3} A$

$[Cr] = 2A = A_2 = 0{,}03998$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01020$; $x = a \cdot 0{,}002203$

Integrationskante $C_{VI} = -11{,}42$; $C_{VII} = -108{,}61$; $C_V = -13{,}63$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00999$; für $t = 0{,}60$ Minuten nach Diagramm.

Tabelle 23.

a cm³ $Na_2C_2O_3$ pro 2,27 cm³	3,7	4,82	5,40	5,80	6,19	6,43	6,67	6,86	7,35	7,76	8,03	8,35
t Minuten	0,233	0,65	1,37	2,05	3,07	4,02	5,53	7,92	12,45	21,53	29,45	51,3
$x = 10^{-3}$	8,15	10,62	11,90	12,78	13,63	14,16	14,69	15,11	16,12	17,10	17,68	18,40
k′ nach VI (A)		*4,35*	*3,96*	*4,16*	*4,23*	*4,35*	*4,09*		*4,06*	*4,42*	*(4,99)*	*(5,47)*
$10^{-3} - k'$ nach VIII (B)		*4,71*	*4,58*	*4,87*	*5,48*	*5,87*	*6,03*		*7,74*	*10,8*	*14,7*	*22,4*
t_1-Werte: t_{1_0} für $x = \frac{A}{2}$		0,05	0,767	1,44	2,47	3,42	4,93	7,32	11,85	20,93	28,85	50,70
$x_1 = 10^{-3}$		0,63	1,91	2,79	3,64	4,17	4,70	5,12	6,13	7,11	7,69	8,41
k′ nach V (A)		*(24,0)*	*4,51*	*4,59*	*4,52*	*4,43*	*4,39*	*3,63*	*4,13*	*4,05*	*5,07*	*5,56*

Mittelwert V: $k' = 4{,}49$; nach VI: $k' = 4{,}20$.

Versuch XI.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}09955 = a$

$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03356 = b$

$v_3 = 30$ cm³ Wasser

$v_4 = 20$ cm³ Jodkalium $[KJ] = 0{,}2660 = c$

$$[\dddot{Cr}_2 = A = 0{,}01426; \quad [JO_3'] = B = 0{,}004753 = \frac{1}{3} A; \quad [J'] = c = 0{,}07605 = 2 \cdot \frac{8}{3} A$$

$$[\dddot{Cr}] = 2A = A_2 = 0{,}02852; \quad [Na_2S_2O_3] = n = 0{,}0100; \quad x = a \cdot 0{,}001$$

Integrationskonstante $c_V = -16{,}11$; $c_{VI} = -16{,}01$; $c_{VII} = -213.4$

$$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}007132; \quad \text{für } t = 0{,}82 \text{ Minuten nach Diagramm.}$$

Tabelle 24.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 5 cm³	6,66	7,64	8,47	8,90	9,23	9,90	10,23	10,67	10,80	11,25	11,40	11,90	12,60	13,0
t Minuten	0,58	1,116	1,83	2,53	3,37	5,70	6,45	8,50	10,42	14,16	16,53	24,75	43,91	72,67
$x = 10^{-3}$	6,66	7,64	8,47	8,90	9,23	9,90	10,23	10,67	10,80	11,25	11,40	11,90	12,60	13,0
$\frac{A}{A-x}$	131,6	151,1	171,2	186,6			248,1	276,8	289,0	332,2	349,6	423,7	602,4	793,6
$\frac{4}{A} \ln \frac{2A-x}{A-x}$	276,3	322,1	346,6	363,9			424,2	449,7	458,1	489,9	501,8	447,4	634	704,2
$\frac{4}{2A-x}$	183	191,5	199	203,9			218,7	224,1	225,7	231,6	233,6	240,7	251,3	257,7
k′ nach VI (A)	*3,92*	*4,03*	*4,15*	*4,19*			*4,12*	*4,35*	*3,90*	*4,09*	*3,96*	*4,08*	*4,64*	*4,56*
$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{2(A-x)^2}$	0,8656	1,141	1,466	1,740			3,079	3,89	4,176	5,519	6,113	8,977	18,14	31,49
$\frac{4 \cdot 10^{-4}}{A(A-x)}$	3,691	4,237	4,803	5,233			6,960	7,814	8,117	9,319	9,808	11,88	16,90	22,26
$\frac{8 \cdot}{A^2 \cdot} \ln \frac{2A-x}{A-x}$	4,155	4,518	4,861	5,103			5,949	0,293	6,426	6,871	7,058	7,677	8,892	9,879
$\frac{4}{A(2A-x)}$	1,283	1,343	1,396	1,430			1,534	1,571	1,583	1,624	1,638	1,688	1,762	1,807
$10^{-2} \cdot k''$ nach VII (B)	*4,86*	*5,17*	*5,83*	*6,31*			*7,95*	*9,02*	*8,65*	*10,1*	*10,2*	*12,4*	*19,0*	*23,8*
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$		0,296	1,01	1,71	2,55	4,88	5,63	7,68	9,60	13,35	15,71	23,93	43,09	71,84
$x_1 \cdot 10^{-3}$		0,51	1,29	1,77	2,10	2,77	3,10	3,54	3,67	4,12	4,27	4,77	5,47	5,87
k′ nach V (A)		*4,36*	4,33	*4,26*	*5,89*	*3,63*	*4,14*	*4,24*	*3,87*	*4,07*	*3,95*	*4,08*	*4,64*	*4,63*

Mittelwert V: k′ = *4,16*, nach VI: *4,08*.

Versuch XII.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Clorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO^3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 50$ cm³ Wasser
$v_4 = 20$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2\ ] = A = 0{,}01108$; $[JO_3'] = B = 0{,}003667 = \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}05868 = 2 \cdot \frac{8}{3} A$

$[Cr\ ] = 2A = A_2 = 0{,}02216$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01038$; $x = a \cdot 0{,}001038$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00554$; für $t = 0{,}75$ Minuten nach Diagramm.

Intekrationskonstante $C_V = -24{,}60$; $C_{VI} = -21{,}61$; $C_{VII} = -353{,}5$.

Tabelle 25.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 5 cm³	4,81	6,19	6,3	6.65	7,25	7,42	7,83	8,20	8,40	8,75	9,03	9,22	9,75
t Minuten	0,53	1,15	2,03	2,92	4,30	5,95	8,07	11,82	15,00	20,82	27,24	39,37	62,62
$x = 10^{-3}$	4,99	6,00	6,54	6,90	7,40	7,70	8,13	8,51	8,72	9,08	9,37	9,57	10,12
k′ nach VI (A)		*5,30*	*4,83*	*4,56*	*4,84*	*4,59*	*5,04*	*4,97*	*4,85*	*5,16*		*4,93*	
$k' \cdot 10^{-2}$ VI (B)		*8,89*	*8,75*	*11,2*	*10,5*	*10,9*	*13,1*	*14,6*	*15,2*	*18,7*		*22,7*	
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$		0,40	1,28	2,17	3,55	5,20	7,32	11,07	14,25	20,07	26,49	38,62	61,87
$x_1 = 10^{-3}$		0,46	1,00	1,363	1,86	2,162	2,588	2,972	3,179	3,543	3,833	4,031	4,58
k′ nach V (A)		*4,75*	*4,41*	*4,19*	*4,45*	*4,44*	*4,98*	*4,94*	*4,82*	*5,17*	*5,54*	*5,16*	*7,06*

Mittelwert nach V: K′ *4,62*; nach VI: *4,91.*

Versuch XIII.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}09955 = a$
$v_2 = 9{,}91$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03355 = b$
$v_3 = 30$ cm³ Wasser
$v_4 = 30$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = 0{,}3660 = c$

$[Cr_2^{\cdots}] = A = 0{,}01248$; $[JO_3'] = B = 0{,}00460 = \frac{1}{3}A$; $[J'] = C = 0{,}09984 = 3 \cdot \frac{8}{3} A$

$[Cr^{\cdots}] = 2A = A_2 = 0{,}02496$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}00984$; $x = a \cdot 0{,}00984$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00624$; für $t = 0{,}40$ Minuten nach Diagramm.

Integrationskonstante $C_{VIII} = -15{,}46$; $C_x = 14{,}13$; $C_X = 190{,}3$.

Tabelle 26.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 5 cm³	7,24	7,91	8,65	9,09	9,55	9,81	10,05	10,50	10,60	10,88	11,02	11,25	11,61	12,10
t Minuten	0,65	1,08	1,90	2,65	3,73	4,63	6,50	8,75	11,42	13,83	15,97	21,63	30,66	49,33
$x = 10^{-3}$	7,126	7,786	8,514	8,85	9,40	9,655	9,892	10,33	10,43	10,71	10,85	11,07	11,43	11,91
k′ nach IX (A)	*4,15*	*4,00*	*3,83*	*3,56*	*3,91*	*3,87*	*3,39*	*3,76*		*3,48*	*3,50*	*3,34*	*3,81*	
$k' \cdot 10^{-2}$ nach X (B)	*6,25*	*6,76*	*7,63*	*7,62*	*9,54*	*10,2*	*9,55*	*12,4*		*13,5*	*14,6*	*15,9*	*23,4*	
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$	0,25	0,68	1,50	2,25	3,43	4,23	6,10	8,35	11,02	13,43	15,57	21,23	30,26	48,93
$x_1 = 10^{-3}$	0,886	1,546	2,274	2,61	3,16	3,415	3,652	4,09	4,19	4,47	4,61	4,83	5,19	5,67
k′ nach VIII (A)	*5,04*	*4,23*	*3,97*	*3,60*	*3,86*	*3,92*	*3,39*	*3,70*	*3,16*	*3,62*	*3,52*	*3,26*	*3,84*	*(5,78)*

Mittelwert nach VIII: $K' = 3{,}68$; nach IX: $3{,}72$.

Die Tabelle zeigt wieder, dafs nur Formel IX bezw. VIII sich dem experimentellen Befund anpafst. Die k′-Werte sinken von $t = 0{,}65$ bis $t = 30{,}7$ auf das 0,92 fache. Im gleichen Zeitraum wachsen die k″-Werte in regelmäfsigem Gang nach oben auf das 3,7 fache.

Versuch XIV.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 19{,}82$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 20$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$$[Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}] = A = 0{,}01667; \quad [JO_3'] = B = 0{,}01112 = 2 \cdot \frac{1}{3} A; \quad [J'] = C = 0{,}04446 = \frac{8}{3} A$$

$$[Cr^{\cdot\cdot\cdot}] = 2A = A_2 = 0{,}03334; \quad [Na_2S_2O_3] = n = 0{,}009843; \quad x = a \cdot 0{,}002461$$

$$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00832; \quad \text{für } t = 0{,}98 \text{ Minuten.}$$

Integrationskonstante $C = 23{,}37$.

Tabelle 27.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 2 cm³	3,06	3,5	3,92	4,00	4,28	4,20	4,60	4,68	5,28	5,27	5,79
t Minuten	0,533	1,20	2,22	2,73	3,62	4,72	6,65	11,07	21,00	26,45	60,37
$x = 10^{-3}$	7,53	4,61	9,65	9,84	10,53	10,34	11,32	11,52	12,99	12,97	14,25
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$		0,22	1,237	1,75	2,64	3,74	5,67	10,09	20,02	25,47	59,39
$x_1 = 10^{-3}$		0,277	1,311	1,508	2,20	2,01	2,99	3,19	4,66	4,64	5,92
k′ nach VII (A)		*8,32*	*8,19*	*7,19*	*9,25*	*(4,87)*	*8,24*	*(5,45)*	*9,40*	*7,52*	***11,11***

Mittelwert nach VII: $k' = 7{,}7$.

Versuch XV.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$
$v_2 = 19{,}82$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 9{,}03355$
$v_3 = 50$ cm³ Wasser
$v_4 = 10$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2^{\cdots}] = A = 0{,}01110$; $[JO_3] = B = 0{,}00740 = 2 \cdot \frac{1}{3} A$; $[J'] = C = 0{,}02960 = \frac{8}{3} A$

$[Cr^{\cdots}] = 2A = A_2 = 0{,}02220$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}009843$; $x = a \cdot 0{,}009843$

$x = \frac{A}{2} = A_1 = 0{,}00555$; für $t = 1{,}45$ Minuten nach Diagramm.

Tabelle 28.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 5 cm³	4,3	5,3	6,0	6,5	6,77	6,93	7,63	8,05	8,28	8,70	8,06	9,26
t Minuten	0,483	1,083	2,13	3,15	4,40	6,65	11,66	16,53	21,57	29,95	40,07	50,33
$x = 10^{-3}$	4,232	5,217	5,906	6,398	6,663	7,82	7,510	7,923	8,150	8,563	8,72	9,104
k′ nach XII (A)	*6,25*	*7,48*		*8,09*	*7,48*		*6,74*	*7,39*	*7,37*		*8,00*	
k″ nach XIII (B)	*3,29*	*2,39*		*2,13*	*1,83*		*1,64*	*2,03*	*2,12*		*2,69*	
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$			0,355	0,864	1,111	1,269	1,958	2,371	2,598	3,011	3,168	3,552
$x_1 = 10^{-3}$			0,68	1,70	2,95	5,20	10,21	15,08	20,12	28,50	38,62	48,84
k′ nach XI (A)			*6,67*	*8,41*	*7,36*	*5,29*	*6,56*	*7,37*	*7,24*	*8,72*	*7,96*	*20,8*

Mittelwert nach XI: $k' = 7{,}65$; nach XII: *7,51*.

Die Zahlen für k′ nach XII zeigen unregelmäfsige Schwankungen, die offenbar auf das Konto von Versuchsfehlern zu setzen sind. Die Werte von k″ gehen zunächst in starkem Gang nach unten, um dann ebenso rasch und regelmäfsig wieder anzusteigen.

Versuch XVI.

Gemischt: $v_1 = 10{,}02$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}09955$

$v_2 = 4{,}96$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$

$v_3 = 40$ cm³ Wasser

$v_4 = 0{,}5$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2^{\cdots}] = A = 0{,}01663$; $[JO_3'] = B = 0{,}00277 = \frac{1}{6} B$; $[J'] = 0{,}02216 = \frac{4}{3} A$

$[Cr^{\cdots}] = 2A = A_2 = 0{,}03326$; $[Na_2S_2O_3] = 0{,}01104$; $x = a \cdot 0{,}001102$

$x = \frac{A}{4} = A_3 = 0{,}004157$; für $t = 1{,}30$ Minuten nach Diagramm.

Integrationskonstante $C = 47{,}44$.

Tabelle 29.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 4,97 cm³	3,05	3,75	4,11	4,49	4,91	5,14	5,75	5,95	6,07	6.05	6,10
t Minuten	0,58	1,30	2,33	4,02	6,20	10,80	21,70	34,42	52,33	73,42	78,0
$x = 10^{-3}$	3,392	4,170	4,570	4,933	5,46	5,716	6,394	6,617	6,750	6,728	6,783
t_1-Werte: t_{10} für $x = \frac{A}{2}$			1,00	2,72	4,90	9,50	20,40	33,12	51,03	72,12	76,7
x_1			0,113	0,836	1,303	1,559	2,237	2,460	2,593	2,571	2,626
k′ nach VIII (A)			*10,7*	*10,7*	*14,0*	*10,9*	*15,8*	*14,6*	*12,3*	*8,36*	*8,63*

Mittelwert: $k' = 11{,}7$.

Anhangweise folgen hier noch 2 Versuche, welche, ebenso wie die vorhergehenden mit einem solchen Überschufs von Jodkalium und Kaliumjodat ausgeführt wurden, dafs die Reaktion der Jodbildung bis in das 3. Aquivalent verfolgt werden konnte mit dem Zweck, speziell den Übergang vom ersten zum zweiten Äquivalent d. h. den hier zu erwartenden Knickpunkt graphisch zu zeigen. Die Versuche schliefsen sich an den früher beschriebenen Leitfähigkeitsversuch (p. 15) und den elektromotorischen (p. 20) an.

Versuch XVII (1).

Gemischt: $v_1 = 19{,}69$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = a = 0{,}08875$
$v_2 = 49{,}45$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = b = 0{,}03355$
$v_3 = 50$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = c = 0{,}2660$

$[Cr_2\ ] = A = 0{,}01404$; $[Na_2S_2O_3] = n = 0{,}01073$; $x = a \cdot 0{,}001079$.

Tabelle 30.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 4,97 cm³	10,65	12,65	13,30	14,15	15,00	17,28	18,35	19,30	20,75	21,50	22,20	22,85	23,55
t Minuten	1,33	3,33	5,20	7,75	12,12	23,33	32,7	43	57,3	68,7	86,8	100	119
$x = 10^{-3}$	11,50	13,65	14,36	14,39	16,19	18,65	19,81	20,83	22,40	23,21	23,96	24,66	25,42

Knickpunkt bei $x = A = 14{,}04 \cdot 10^{-3}$.

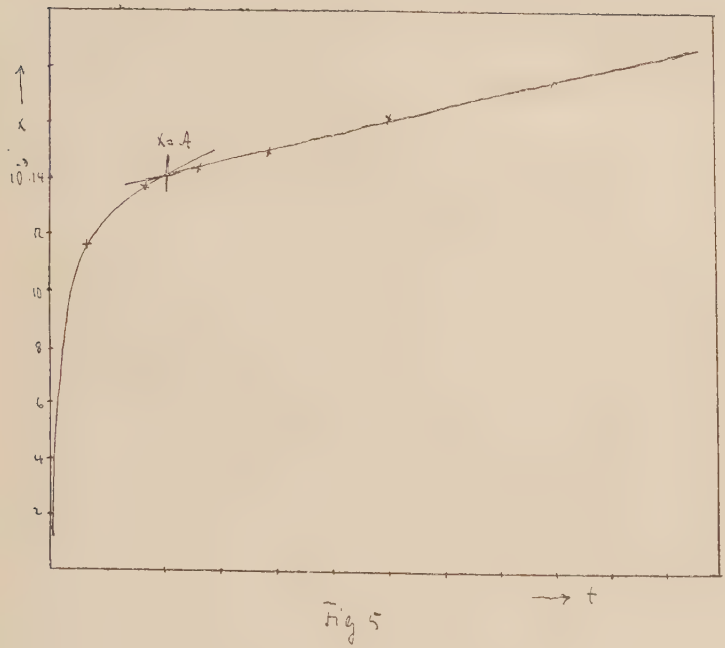


Fig 5

Versuch XVIII (2).

Bei diesem Versuch wurden im Gebiet des ersten Äquivalentes mehr Punkte bestimmt als bei Versuch 1. Die Knickpunkte sind indes bei beiden Versuchen nicht so scharf, wie bei der durch Leitfähigkeit verfolgten stufenweisen Neutralisation.

Gemischt:

$v_1 = 10{,}47$ cm³ blaues Chlorid $[Cr_2Cl_6] = 0{,}08876 = a$

$v_2 = 29{,}70$ cm³ Kaliumjodat $[KJO_3] = 0{,}03355 = b$

$v_3 = 20$ cm³ Wasser

$v_4 = 30$ cm³ Kaliumjodid $[KJ] = 0{,}2660 = c$

$[\dddot{Cr}_2] = A = 0{,}01031$; $Na_2S_2O_3 = n = 0{,}01082$;

$x = a \cdot 0{,}001089$.

Tabelle 31.

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 4,97	7,5	8,05	8,45	8,70	9,20	9,65
t Minuten	0,68	1,27	2,0	2,67	4,03	5,90
$x = 10^{-3}$	4,17	8,76	9,23	9,47	10,02	10,51

a cm³ $Na_2S_2O_3$ pro 4,97	10,15	10,85	11,60	13,10	14,20
t Minuten	8,90	14,20	21,0	34,9	46,4
$x = 10^{-3}$	11,05	11,81	12,63	14,27	15,46

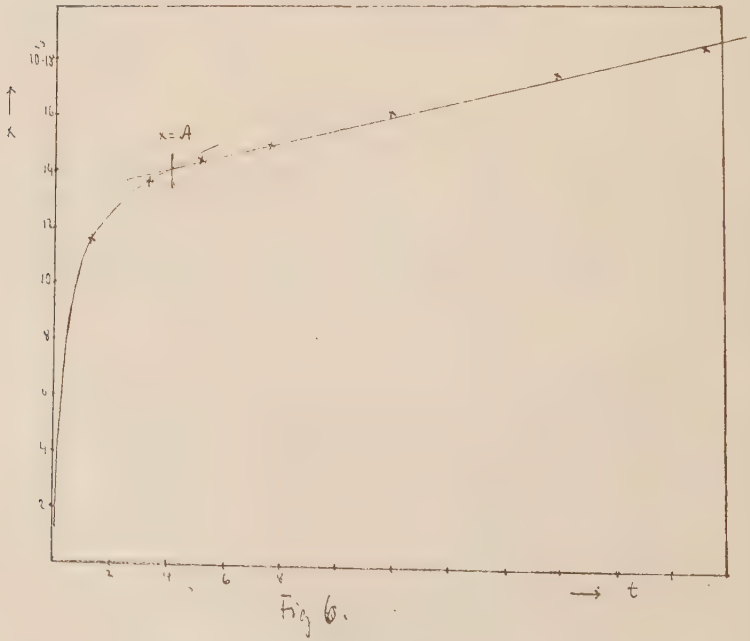


Fig 6.

Zusammenstellung der Kaliumjodidjodatversuche.

Tabelle 32.

Versuch Nr.	v_1 cm³ Cr_2Cl_6	v_2 KJO_3	v_3 H_2O	v_4 KJ	berechn. nach Formel	k′	[K˙]	[A˙]	$\frac{k[K^{\cdot}]}{A}$
1	10,02	9,91	0	10	III	*12,07*	0,1010	0,03333	(*36,6*)
2	—	—	10	—	„	*10,45*	0,07514	0,02498	*31,4*
3	—	—	20	—	„	*9,17*	0,06008	0,01998	*27,6*
4	—	—	—	—	I	*10,4*	—	—	*31,3*
5	—	—	30	—	III	*4,47*	0,05006	0,01664	*24,1*
6	—	—	—	—	„	*7,70*	—	—	
7	—	—	60	—	I	*6,85*	0,03337	0,01117	*27,1*
8	—	—	—	—	III	*10,70*	—	—	
9	—	—	0	20	V	*8,7*	0,1419	0,02499	(*49,4*)
10	—	—	10	—	„	*4,49*	0,1135	0,01998	*25,0*
11	—	—	30	—	„	*4,16*	0,0811	0,01426	*23,7*
12	—	—	50	—	„	*4,62*	0,06303	0,01108	*27,0*
13	—	—	30	30	VIII. IX	*3,68*	0,1043	0,01248	*30,9*
14	—	19,82	20	10	XI. XII	*7,7*	0,05571	0,01667	*25,7*
15	—	—	50	—	„	*7,65*	0,03711	0,0111	*25,6*
16	20,04	9,91	80	10	XIV	*11,7*	0,02501	0,01663	(*17,6*)

Da k′ für alle Formeln $= k \cdot K \cdot \frac{16}{27}$ ist, so müfsten die k′-Werte unter sich konstant sein, sie zeigen aber, wie schon erwähnt, starke Schwankungen, der Mittelwert beträgt 8,05. Die Schwankungen scheinen, wie auch Sand und Kaestle[1]) bei einer Untersuchung über Hydrolyse des Kaliumdichromats fanden, in Beziehung zu stehen zu den K˙-Ionen. Auffallend ist jedenfalls, dafs innerhalb der einzelnen Reihen, z. B. der

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 52. 116 (1907).

Versuche mit doppeltem Jodkalium die k'-Werte ziemliche Konstanz zeigen, (in der Reihe 1—8 scheint k' mit $[K^{\cdot}]$ abzunehmen) von Reihe zu Reihe aber sprungweise sich ändern, derart, dafs z. B. in Versuch 7 und 12, die direkt vergleichbar sind, die durchschnittlichen Werte der entsprechenden Reihen (9 und 12) annähernd umgekehrt proportional sind den entsprechenden $[K^{\cdot}]$-Werten (0,03337 bezw. 0,06303).

Im übrigen zeigt der Ausdruck $\frac{k' \cdot [K^{\cdot}]}{A}$, der in der Tabelle aufgeführt ist, in ziemlich vielen Versuchen eine relativ gute, empirische Konstanz. Dies besagt, dafs bei den kinetischen Vorgängen die Chlorionen positiv, die Kaliumionen dagegen negativ katalitisch wirksam sind. A ist proportional der während des Versuchs konstant bleibenden Chlorionenkonzentration.

Berechnung der Hydrolysenkonstanten.

Nachdem auch die Jodidjodatversuche die Hydrolyse des blauen Chlorids nach der Annahme A wahrscheinlich gemacht haben, ist es von Interesse, die nach beiden Methoden gefundenen Hydrolysenkonstanten zu berechnen und miteinander zu vergleichen.

1. Elektromotorisch gefundener Wert. Zur Berechnung diene Versuch 2.

$$[Cr_2Cl_6] = \frac{0{,}06065}{2}; \quad \pi = 0{,}08165 \text{ für } x' = 0{,}5203;$$

$$[Na^{\cdot}OH] = c = 0{,}02389.$$

$[H^{\cdot}] = 0{,}00205$ für diesen Fall graphisch bestimmt durch Intrapolation aus einigen Werten, die durch Vergleich mit einer normalen Kalomelelektroden gewonnen waren.

Nach der Nernst'schen Gleichung ist

$\pi = 0{,}0585 \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}$ oder, wenn $[H^{\cdot}]$ berechnet werden soll,

$$0{,}08165 = 0{,}0585 \cdot \log \frac{0{,}00205}{x}; \quad \log \frac{0{,}00205}{x} = \frac{0{,}08165}{0{,}0585}$$

$$\frac{0{,}00205}{x} = 10^{\frac{0{,}08165}{0{,}0585}}$$

$$x = 0{,}00205 \cdot 10^{-\frac{0{,}08165}{0{,}0585}}$$

$$= 0{,}00205 \cdot 10^{-1{,}396}$$

$$[H^{\cdot}] = x = 10^{0{,}91575 - 5} = 8{,}23 \cdot 10^{-5}$$

Nach p. 23 war

$$K = \frac{[CrOH^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cr_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}.$$

Nach früherer Ableitung war ferner

$$[CrOH^{\cdot\cdot}] = \frac{x}{v} \text{ und } [Cr_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] = \frac{2 - x}{v} \quad \frac{x}{v} = \frac{2x'}{2v} = c;$$

$$v = \frac{2x'}{c} = \frac{1{,}0406}{0{,}02389} \quad \frac{2 - x}{2v} = \frac{0{,}9594 \cdot 0{,}02389}{2 \cdot 1{,}0406}$$

$$K = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{\frac{2 - x}{2v}} = \frac{(0{,}02389)^2 \cdot [H^{\cdot}]^2 \cdot 2\ 1{,}0406}{0{,}9594 \cdot 0{,}02389}$$

$$= \frac{0{,}02389 \cdot 2\ 1{,}0406 \cdot (0{,}0000823)^2}{0{,}9594}$$

$$\underline{K = 3{,}7 \cdot 10^{-10}}$$

2. Aus dem Mittelwert $K' = 8{,}05$ der kinetischen Versuche berechnet sich K sehr einfach, es war

$$k' = \frac{16}{27} \cdot k \cdot K,$$

worin k die Dushman'sche Konstante aus Gl. 14 war. J. Sand und K. Kaestle[1]) bestimmten K durch Jodidjodatversuche mit Essigsäure, deren Dissoziationskonstante sie als $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ zugrunde legten, zu $1{,}7 \cdot 10''$.

Aus K und k' ergibt sich

$$\underline{K = 8{,}0 \cdot 10^{-10}}.$$

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 52. 123 (1907).

Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich in Lösungen von blauem Chromchloridhydrat Kaliumjodat und kaliumjodidfreies Jod bildet.

Unter der Annahme, dafs die Molekülgröfse des gelösten Chlorids der Formel $Cr_2(H_2O)_{12}Cl_6$ entspricht, liefert das zugrundeliegende hydrolytische Gleichgewicht

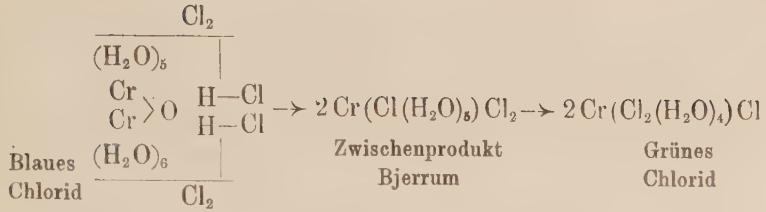
$$Cr_2^{\cdots} + 2H_2O \rightleftharpoons 2CrOH^{\cdot\cdot} + 2H$$

verschiedene Formeln für die Kinetik der Jodbildung, welche durch das experimentelle Material bestätigt werden.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch fehlt aber, wenn man mit der bis jetzt üblichen Monoformel $Cr(H_2O)Cl_6$ rechnet. Verschiedene aus dieser Annahme fliefsende Formeln werden experimentell widerlegt.

Die aus der elektromotorischen und der Jodidjodatmethode sich ergebenden Hydrolysenkonstanten, die unter der Annahme Cr_2 berechnet wurden, zeigen gute Übereinstimmung.

Die Ergebnisse, sowohl der elektromotorischen wie der Jodidjodatversuche, führen somit zu dem Schlufs, dafs das blaue Chromchloridhydrat 2 Chromatome in recht fester Bindung im Molekül enthält. Sehr wahrscheinlich gehört dasselbe zur Reihe der Oxosalze; es wird durch Alkali zu zu einem Hydroxosalz aufgespalten, ähnlich wie Dichromate mit Alkali in Monochromate verwandelt werden. In den folgenden Bildern ist das blaue Hydrat als ein Salz vom Oxoniumcharakter formuliert. Die Formel bringt die Analogie mit den Dichromaten zum Ausdruck; gleichzeitig wird sie der von N. Bjerrum gefundenen Tatsache gerecht, dafs beim Übergang von grünem Dichlorosalz in das blaue Chlorid als Zwischenprodukt ein Monochlorosalz durchlaufen wird.



Es sei auch noch kurz angedeutet, dafs die neue Formulierung für das blaue Chromchlorid in der schematischen Form eine Beziehung mit den Alaunen erwarten läfst.

C. Die Umlagerung des grünen Chlorids in das blaue.

Nachdem die Erkenntnis gewonnen war, dafs im blauen Chlorid ein Dichrom vorhanden ist, erschien es interessant, von diesem Gesichtspunkte aus noch die Umwandlung des grünen Chlorids in das blaue, die nun gewissermafsen als eine Kondensationsreaktion erscheint, physikalisch-chemisch zu untersuchen. Über den Mechanismus der Umlagerung haben A. Werner und A. Gubser keine näheren Untersuchungen gemacht, jedenfalls ihre Messungen nicht theoretisch berechnet. Die vorliegende Arbeit sollte in dieser Hinsicht eine Ergänzung liefern.

Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der beiden Chromchloride.

Da die folgenden Versuche mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode ausgeführt wurden, war es zuerst notwendig, die Leitfähigkeitskurven des grünen und blauen Chlorids festzustellen. Es wurden hierzu nach eigenen Versuchen Tabellen entworfen unter vergleichender Berücksichtigung der Angaben A. Werners.

Die Leitfähigkeitsversuche wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Grünes Chromchlorid wurde in Portionen von 0,1 bis 5 g in ein trockenes Leitfähigkeitsgefäfs abgewogen und in den Thermostaten gebracht, dessen Temperatur bei allen Messungen 25° betrug. Mittels Pipette wurden dann je 20 ccm

Wasser zugegeben, das ebenfalls auf 25° vorgewärmt war. Wenn die Pipette halb ausgeflossen war, wurde die Zeit ($t = 0$) abgelesen. Bei der Berechnung der Konzentration wurde am Volumen eine durch Parallelversuche festgestellte, jeweils graphisch entnommene Korrektion angebracht. Das Volumen einer wäfsrigen Lösung von Chromchlorid ist gröfser als das Volumen des angewandten Lösungsmittels. Sobald sich das Salz gelöst hatte, wurde mit der Elektrode gut durchgemischt und sofort der Widerstand gemessen. Die Messungen wurden dann in Intervallen von 2—5 Minuten, später von 10—20 Minuten fortgesetzt. Die Eichung des Leitfähigkeitsgefäfses geschah mittelst 0,1 normaler Chlorkaliumlösung. Die Anfangswerte der spezifischen Leitfähigkeit $k_{t=0}$ wurden durch Extrapolation graphisch gefunden. Um die Anfangswerte zu erhalten, war es nicht notwendig, die Leitfähigkeitsänderung länger als eine halbe Stunde zu beobachten, trotzdem wurde die Beobachtung so lange fortgesetzt, bis nach 1—3 Tagen ein ziemlich konstanter Endwert erreicht war, um aus diesen Versuchen gleichzeitig die Geschwindigkeit der Umlagerung in das blaue Chlorid ableiten zu können. Einfacher war es, die Leitfähigkeitskurve für das blaue Salz zu gewinnen, weil ja hier kein Zeitphänomen die Messung beeinflufst. Trägt man die Leitfähigkeitswerte des grünen und blauen Chlorids in dasselbe Diagramm ein, so gibt das blaue Salz eine ähnlich gekrümmte Kurve wie das grüne, jedoch von bedeutend steilerem Verlauf. Denn im grünen Chlorid hat man pro 1 Cr 2 Ionen mit je einer elektrischen Ladung, beim blauen dagegen 4 mit insgesamt 6 elektrischen Ladungen.

Tabelle 33.

k = Spezifische Leitfähigkeit des grünen Chlorids; $c = [Cr_1^{\cdots}]$.

c	0,008003	0,01602	0,06100	0,08804	0,1683	0,1918
k	91	165	552	760	1310	1420
c	0,3494	0,4464	0,5363	0,6094	0,8196	
k	2400	2870	3230	3540	4100	$\cdot 10^{-5}$

Tabelle 34.

k = spezifische Leitfähigkeit des blauen Chlorids; c = [Cr_1].

c	0,008884	0,01457	0,02185	0,02914	0,03497	0,0437	0,0887
k	215	462,8	659,9	829,2	991,3	1192	2208
c	0,1183	0,1419	0,1774	0,2186	0,2845	0,4080	
k	2811	3292	5868	4600	5573	7160	

Die Lösungen von grünem Chlorid zeigten nach 1—2 Tagen meist ziemlich konstante Endwerte der Leitfähigkeit, die mit den Werten aus Tabelle 34 für blaues Salz bei geringen Konzentrationen gut übereinstimmten. Je gröfser aber die Konzentrationen waren, desto gröfser waren nach 1—3 Tagen noch die Differenz gegenüber der für blaues Chlorid berechneten Leitfähigkeit. In konzentrierten Lösungen verläuft somit die Schlufsreaktion langsamer. Diese Beobachtung stimmt mit der von Bjerrum gefundenen Tatsache überein, dafs es sich bei der Umlagerung des grünen in das blaue Chlorid nicht um eine vollständig verlaufende Reaktion handelt, sondern um ein Gleichgewicht, welches jedoch nicht für alle Konzentrationen dieselbe Lage besitzt, sondern sich mit steigender Konzentration nach der Seite des grünen Chlorids verschiebt; d. h. je konzentrierter eine Lösung ist, desto gröfser ist das Verhältnis des grünen Chlorids zum blauen. Bei verdünnten Lösungen kann die Umwandlung praktisch als vollständig angesehen werden.

Bei einer 0,6 molaren Cr-Lösung ist schon ein beträchtlicher Teil grünes Chlorid im Gleichgewicht neben blauem vorhanden. Es wurde bereits erwähnt, dafs blaues Salz, wenn es feucht wird, grüne Farbe annimmt, weil sich oberflächlich eine äufserst konzentrierte Lösung[1]) bildet.

Des weiteren sollte dann die Einwirkung von Salzsäure auf die Umlagerungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Es war längst bekannt, dafs dieser Einflufs ein

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 59. 540 (1907).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 59. 360 (1907).

hemmender ist, und Niels Bjerrum hat hierüber bereits ein umfassendes Zahlenmaterial mitgeteilt und über diesen seltenen Fall negativer Katalyse, als das er die Erscheinung ansieht, auch bereits mathematische Betrachtungen angestellt Da indessen zur Zeit der Veröffentlichung die vom Verfasser gemachten Versuche bereits vorlagen, so mögen einige davon hier mitgeteilt werden. Zunächst diene ein qualitativer Versuch zur Orientirung:

0,3280 g grünes Chlorid ergaben nach dem Lösen in 20 ccm Wasser eine Anfangsleitfähigkeit von $k_{t_0} = 0{,}00550$. Nach einer Stunde war $k = 0{,}01062$ Zunahme von 93,1 %.

0,3280 g grünes Chlorid, gelöst in 20 ccm Salzsäure, 0,003 n von der spezifischen Leitfähigkeit $k_{HCl} = 0{,}00105$ ergab $k_{t_0} = 0{,}00594$ $k_{t=1^h} = 0{,}00863$. Nach Abzug der k_{HCl}, die sich im Laufe dieses Versuchs nicht ändert, ergibt sich eine Zunahme der Leitfähigkeit des Chlorids von 0,00489 bis 0,00758, d. h. von 54,8 %. Bei den ersten Versuchen mit Salzsäure schon zeigte sich nun aber eine auffallende Erscheinung. Bei allen Systemen grünes Chlorid + Salzsäure blieb der experimentell gefundene Leitfähigkeitswert beträchtlich hinter dem additiv berechneten Werte zurück. Diese Abweichung war so grofs, dafs sie kaum als Leitfähigkeitsbeeinflussung gedeutet werden konnte.

Beispiel:

k_{t_0} (grünes Chlorid + HCl)	$= 0{,}00594$	gefunden
k_{t_0} (grünes Chlorid)	$= 0{,}00550$	Tabellen
k (HCl)	$= 0{,}00105$	Tabellen
Σk (grünes Chlorid + HCl)	$= 0{,}00655$	berechnet.

Es war vielmehr wahrscheinlich, dafs Hydrolyse die Ursache dieser Differenz war, denn durch Zusatz von Salzsäure wird die Hydrolyse zurückgedrängt.

Den Beweis dafür, dafs nicht die Chlorionen, sondern die Wasserstoffionen den negativ katalitischen Einflufs ausüben, suchte Bjerrum in der Weise zu erbringen, dafs er Chlorkalium anstatt Salzsäure anwandte und dabei fast keine Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit fand.

Mechanismus der Umlagerung.

Theoretische Erklärung der negativ katalitischen Wirkung der Salszsäure auf Grund der Annahme Cr.

Um den Mechanismus der Umlagerung monomolekularen grünen Cchromchlorids $Cr(H_2O)_4Cl_2\ Cl$ in das bimolekulare blaue $Cr_2(H_2O)_{12}Cl_6$ kann man sich folgende Vorstellung machen (die Wassermoleküle sind bei der folgenden Formulierung weggelassen).

Es bestehe in einer Lösung des grünen Chlorids die Hydrolyse

$$CrCl_2Cl + H_2O \rightleftharpoons CrClOH \mid Cl + HCl$$

$$CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrClOH^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl',$$

daher gilt

$$\frac{[CrCl(OH)^{\cdot}]\cdot[H^{\cdot}]\cdot[Cl']}{[CrCl_2]} = k. \qquad (37)\ \mathrm{I}$$

In dieser Lösung kondensieren sich 2 mole der Hydroxoverbindung in langsamer Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,CrClOHCl = \begin{matrix} Cr \diagup Cl \\ \quad\ \rangle O \\ Cr \diagdown Cl \end{matrix} \left| \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + H_2O$$

oder $$2\,CrClHO^{\cdot} = Cr_2OCl_2^{\cdot\cdot},$$

in momentaner Folgereaktion addiert sich nun Salzsäure.

$$Cr_2OH_2 \mid Cl_6\ ,$$

$$Cr_2OCl_2\ Cl_2 + 2\,HCl = Cr_2\ Cl_6 + H_2O;$$

$$Cr_2^{\cdot}O^{\cdot}Cl_2^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} = Cr_2(OH)^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

Diese Reaktion wird also um so rascher verlaufen, je schneller die Zwischenreaktion $2\,CrClOH^{\cdot} = Cr_2OCl_2^{\cdot\cdot}$ geht.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Cr_2OH_2 wird also identisch sein mit der Geschwindigkeit der $CrOCl_2^{\cdot}$-Bildung

und beträgt für den Zeitpunkt t z. B., in welchem x mole $CrH_2O\,|\,Cl_6$ entstanden seien,

$$\frac{dx}{dt} = k\,[CrClOH^{\cdot}]^2. \qquad \text{Grundgleichung (38)}$$

Im Moment $t = 0$ waren vorhanden:

$$[CrCl_2\,|\,Cl] = a;\ [HCl] = b \text{ mol pro Liter,}$$

daher im Moment t_x

$$[CrCl_2^{\cdot}] = a - 2x;\ Cr_2 = x;\ [H^{\cdot}] = b$$

$$[Cl'] = [CrCl_2\,|\,Cl] + [Cr_2OH_2Cl_6] + [HCl]$$

$$= a - 2x + bx + b = a = a + b + 4x;$$

die Konzentration $[CrClOH^{\cdot}] = X$ ist für diesen Moment gegeben durch I

$$K = \frac{X \cdot b\,(a + b + 4x)}{a - 2x}$$

$$X = \frac{K\,(a - 2x)}{b\,(a + b + 4x)}.$$

Die kinetische Grundgleichung gestaltet sich daher folgendermafsen

$$\frac{dx}{dt} = kX^2 = k\,\frac{K^2}{b^2}\,\frac{(a - 2x)^2}{(a + b + 4x)^2}$$

oder wenn man $k \cdot \frac{k^2}{b^2} = k'$ und $a + b = c$ setzt,

$$\frac{dx}{dt} = k'\,\frac{(a - 2x)^2}{(c + 4x)^2}.$$

Die Integration liefert:

$$\int \frac{dx\,(c + 4x)^2}{(a - 2x)^2} = \frac{(c + 2a)^2}{2} \cdot \frac{1}{a - 2x} + 2\,(c + 2a)\ln(a - 2x)$$

$$+ 4x + C = k't;$$

für $t = 0$ ist:

$$\frac{(c+2a)^2}{2} \cdot \frac{1}{a-2x} + 2(c+2a)\ln(a-2x) + 4x + C = 0,$$

daher:

$$\text{Konst. } C = -\left[\frac{(c+2a)^2}{2a} + 2(c+2a)\ln a\right]$$

$$k' = \frac{1}{t}\left[M\frac{1}{a-2x} + N\log(a-2x) + 4x + C\right] \quad (39)$$

worin

$$M = \frac{(c+2a)^2}{2}; \quad N = 2(c+2a)\cdot 2\cdot 302$$

$$C = -\left[\frac{(c+2a)^2}{2} + 2(c+2a)\cdot 2\cdot 302\log a\right].$$

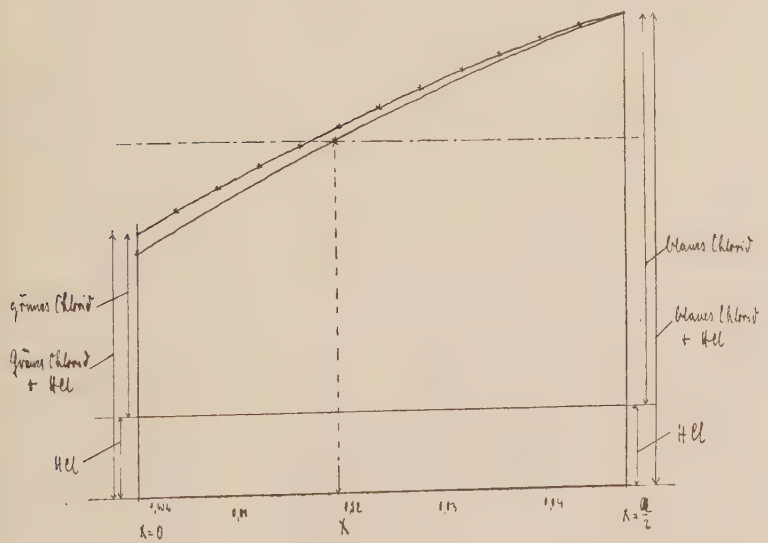


Fig 7.

Die Berechnung von x geschah graphisch, wie aus der beigegebenen Zeichnung ohne weiteres ersichtlich ist.

Versuch 1.

Abgewogen 0,4793 g $CrCl_2Cl \cdot 6H_2O$ + 20 cm³ 0,02 n HCl Vol = 20,25 cm³

$[CrCl_2Cl \cdot 6H_2O] = a = 0{,}08884$ sp. Leitf. $K_{grün} = 0{,}00763$ (Tab.); $K_{blau} = 0{,}02185$ (Tab.)

$[HCl] = b = 0{,}01975$ $K_{HCl} = 0{,}00783$ (Tab.); $K_{HCl} = 0{,}00783$ (Tab.)

$a + b = c = 0{,}1086$ $\Sigma k = k_0$ ber. $= 0{,}01546$; K_∞ ber. $= 0{,}02968$

$c + 2a = 0{,}2863$ K_0 exp. $= 0{,}01413$; K_∞ gfd. $= 0{,}02979$.

Es zeigt sich hier, wie bereits Seite 90 erwähnt, eine beträchtliche Differenz zwischen dem experimentell (durch Extrapolation) gefundenen Anfangswert der spez. Leitfähigkeit und dem additiv aus $K_{grün\ Chlorid} + K_{HCl}$ berechneten im Gegensatz zu den nach etwa 1 Jahr gemessenen Endwert K_∞, der sich fast genau mit dem berechneten deckt.

Zur graphischen Auswertung der x-Werte wurde zuerst die Kurve AB nach additiv berechneten Werten der Gesamtleitfähigkeit (grünes und blaues Chlorid + HCl) gezeichnet und in freier Anlehnung an AB die Kurve A′B, wobei der experimentelle Wert K_0 als Ausgangspunkt A′ dient. Diese Kurve A′B stellt somit die Leitfähigkeitskurve dar und aus ihr wurden für die experimentellen Werte ($K_t - K_{HCl}$) die zugehörigen x-Werte entnommen. Die übrigen Daten des Versuches finden sich in der folgenden

Tabelle 35.

t	0	1,2	4,7	11,7	24,7	31,7	37,7	53	75	83	98	111	122	140	153	161	5Tg.	14Tg.	1Jahr
K_t	0,01413	1417	0,01428	1446	1482	1500	1512	1536	1600	1612	1644	1671	1687	1719	1740	1755	2475	2544	2979
K_{HCl}	0,00783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783	783
$K_t - K_{HCl}$	0,00630	634	645	663	699	717	729	753	817	829	861	888	904	936	957	972			
2x			0,00050	0,00125	0,0028	—	0,00425	0,0055	0,008	—	0,00975	—	0,0118	—	0,0145	0,015			
$K' \cdot 10^5$			—	*9,4*	*8,5*	—	—	*8,5*	*10,1*	—	*9,2*	—	*10,2*	—	*10,6*	*10,4*			

Integrationskonstante: C = + 0,9243.

Versuch 2.

Abgewogen 1,0012 g $CrCl_2Cl \cdot 6H_2O$ + 25 cm³ HCl 0,01 n; Vol. 25,56 cm³

$[CrCl_2Cl \cdot 6H_2O] = a = 0{,}1469$; sp. Leitf. $K_{grün} = 0{,}01180$ (Tab.); $K_{blau} = 0{,}03365$ (Tab.)

$[HCl] = b = 0{,}009785$ $K_{HCl} = 0{,}00393$ (Tab.); $K_{HCl} = 0{,}00393$ (Tab.)

$a + b = c = 0{,}1567$ Σk ber. $K_0 = 0{,}01573$ ber. $K_\infty = 0{,}03758$

$c + 2a = 0{,}4505$ gefd. $K_0 = 0{,}01425$ gefd. $K_\infty = 0{,}03912$

Tabelle 36.

t	0	4	7,7	11	20,8	25,3	36,5	47	58,4	71	95	125	146	173	228	1 Jahr
K_t	0,01425	1465	1492	1515	1564	1589	1638	1684	1735	1795	1882	1958	2052	2128	2307	3912
K_{HCl}	0,00393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393	393
$K_t - K_{HCl}$	0,01032	1072	1099	1122	1171	1196	1245	1291	1342	2402	1489	1595	1659	1735	1914	3519
x 2	0	0,00150	0,00260	0,0035	0,00525	0,0065	0,00825	0,01025	0,0125	0,0150	0,0190	0,0240	0,0272	0,0312	0,0403	
$K'' \cdot 10^4$		*2,57*	*2,21*	*2,09*	*1,59*	*1,65*	*1,53*	*1,53*	*1,56*	*1,60*	*1,67*	*1,79*	*1,84*	*1,94*	*2,32*	

Integrationskonstante: C = 1,0373.

Versuch 3.

Abgewogen 0,4100 g $CrCl_2Cl6H_2O$ + 25 cm^3 HCl 0,003 n Vol. 25,29

$[CrCl_2Cl] = a = 0{,}0608$ sp. Leitf. $K_{grün} = 0{,}00547$ (Tab.); $K_{blau} = 0{,}01620$ (Tab.)

$[HCl] = b = 0{,}002965$ $K_{HCl} = 0{,}00105$ (Tab.); $K_{HCl} = 0{,}00105$ (Tab.)

$a + b = c = 0{,}06376$ Σk ber. $K_0 = 0{,}00652$ ber. $K_\infty = 0{,}01725$

$c + 2a = 0{,}18536$ gefd. $K_0 = 0{,}00565$ gefd. $K_\infty = 0{,}01789$

Tabelle 37.

t	0	3,1	4,3	6,5	11,0	17,5	27,5	43,0	58,5	71,8	86,0	∞
K_t	0,005650	5940	5998	6133	6308	6671	7056	7689	8229	8659	9055	0,01789
$K_t - K_{HCl}$	0,00460	4890	4948	5083	5258	5621	6006	6639	7179	7609	8005	0,01684
2 x		0,0009	0,00117	0,00160	0,00220	0,00260	0,0050	0,0075	0,0098	0,0117	0,0138	
$K' \cdot 10^4$		*1,29*	*1,26*	*1,38*	*1,27*	*1,33*	*1,33*	*1,37*	*1,49*	*1,57*	*1,71*	

Integrationskonstante: C = 0,75549.

Versuch 4.

Abgewogen 1,1027 g $CrCl_2Cl\,6\,H_2O$ + 25 cm³ HCl 0,06 n Vol. 25,58 cm³

$[CrCl_2Cl] = a = 0{,}1617$ sp. Leitf. $K_{grün} = 0{,}01283$ (Tab.); $K_{blau} = 0{,}03635$ (Tab.)

$[HCl] = b = 0{,}05864$ $K_{HCl} = 0{,}02331$ (Tab.); $K_{HCl} = 0{,}02331$ (Tab.)

$a + b = c = 0{,}22034$ ber. $K_0 = 0{,}03614$ ber. $K_\infty = 0{,}03966$

$c + 2a = 0{,}54374$ gefd. $K_0 = 0{,}03140$

Tabelle 38.

t	0	3,5	7	11,5	18,9	32,3	40,8	56,8	77,8	111	129	157	212
K_t	0,0314	0,03190	3232	3255	3286	3334	3362	3408	3469	3555	3602	3665	3765
$K_t - K_{HCl}$	0,00809	867	901	924	955	1003	1031	1077	1138	1224	1271	1334	1434
2 x		0,0023	33	43	52	73	85	0,0104	0,0130	0,0165	0,0185	0,0210	0,0255
$K' \cdot 10^4$		(7,14)	(4,71)	(3,65)	*2,80*	*2,59*	*2,23*	*2,03*	*1,60*	*1,79*	*1,66*	*1,73*	*1,67*

Integrationskonstante: C = 1,0686.

Die k'-Werte sind in diesem Versuch zwar nicht so schön konstant wie in den vorhergehenden, aber die hohen Werte der ersten Messung fallen doch nicht so ins Gewicht, wenn man bedenkt, dafs in diesem Versuch sowohl Salzsäure als Chromchlorid eine relativ hohe Konzentration besafsen. Sieht man von der ersten halben Stunde ab, so ist die Konstanz während der folgenden 3 Stunden eine gute.

Nach Seite 83 fordert die Theorie die Beziehung

$$k' = \frac{k^2 \cdot K}{b^2}$$

also

$$b^2 k' = \text{konst.}$$

Man findet aber bei 3 von den 4 Versuchen empirisch $b^1 \cdot k' = \text{konst.}$, woraus der Schlufs zu ziehen ist, dafs die Reaktion nicht nach

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{k^2}{b^2} [H^{\cdot}] [\,.\,] [\,.\,]$$

verläuft, sondern nach

$$\frac{dx}{dt} = k'' [H^{\cdot}] \cdot [\,.\,] \,.\,. \quad \text{wobei} \quad \frac{k \cdot K^2}{b} = k''; \; k''b = k \cdot K^2 \text{ ist.}$$

Die folgende Tabelle 39 enthält eine Übersicht über die empirisch gefundene Konstante:

Tabelle 39.

Versuch Nr.	1	2	3	4
b	0,01975	0,009785	0,0029	0,005864
k'	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 - 1{,}7 \cdot 10^{-4}$
$k' b^2$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \; 10^{-8}$	$0{,}9 \cdot 10^{-9}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$
$k' b$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$0{,}39 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$

Nach den vorstehenden Versuchen ist die Umwandlung des grünen und des blauen Chlorid zu betrachten als eine Kondensation von Cr_1OH zu Cr_2O. Dieser Vorgang wird beschleunigt durch Salzsäure nach der ersten Potenz ihrer Konzentration. Nach den früheren Versuchen hatte sich eine negative Katalyse gemäfs der zweiten Potenz der Salzsäurekonzentration ergeben. Es bleibt somit übrig eine negative Beschleunigung, d. h. eine Verzögerung der Umwandlung, die durch Sälzsäure bewirkt wird nach der ersten Potenz ihrer Konzentration.

Kapitel II.

Über das grüne Chromchlorid.

Dieselben Überlegungen, die beim blauen Chlorid zu einer Vorstellung über die Molekülgröfse führten, konnten auch beim grünen Chlorid einen Einblick in die Molekularstruktur gewähren. Die Grundlage der Untersuchungen bildete auch hier infolgedessen die Bestimmung der Hydrolyse, deren zahlenmäfsige Berechnung, wie die unten folgenden Tabellen ergeben, nur dann mit den Versuchen im Einklang stehen, wenn das grüne Chlorid als monomolekular angenommen wird.

Bestimmung der Hydrolyse des grünen Chlorids.

Zur experimentellen Bestimmung der Hydrolyse des grünen Chlorids konnte die gleiche Versuchsanordnung dienen, wie beim blauen (s. S. 16 f.): Im linken Gefäfs A befand sich eine 0,07434 molare Lösung blauen Chlorids, die also eine konstante und bestimmte Wasserstoffionenkonzentration besafs. Sie diente als Bezugselektrode zur elektromotorischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung von grünem Chlorid. Wegen der in Lösung sofort beginnenden Umlagerung des grünen Salzes in das blaue nach der Gleichung

$$2\,[Cr\,Cl_2\,(H_2O)_4]\,Cl + 2\,H_2O = Cr_2\,(H_2O)_{12}\,|\,Cl_6$$

$$2\,Cr\,Cl_2^{\cdot\cdot} = Cr_2^{\cdot\cdot} + 4\,Cl'$$

konnte natürlich mit einer Portion immer nur eine Messung gemacht werden. Es wurden daher zunächst $v = 25$ oder 30 ccm Lauge in das Gefäfs B gebracht, nachdem die Verbindung mit C und A durch Ansaugen hergestellt war, dann

in der angegebenen Weise Wasserstoff bis zur Sättigung der Elektroden durchgeleitet. Hierauf wurde der Stopfen rechts gelüftet und aus einem gewogenen Röhrchen rasch ca. 1 g grünes Chlorid zugegeben. Dabei wurde die Zeit abgelesen, das Röhrchen später zurückgewogen. Nachdem noch 4 Minuten Wasserstoff durchgeleitet war, wurde die erste Messung gemacht und wieder die Zeit notiert. Die Messungen wurden 20—30 Minuten fortgesetzt und aus der Zeitkurve schliefslich durch Extrapolation der Anfangswert gefunden. Aus den früheren Versuchen ging hervor, dafs die Elektroden schon 3 Minuten nach dem Öffnen wieder sicher konstantes Potential zeigten, 4 Minuten war also reichlich bemessen. Die Stärke der Lauge wurde bei den einzelnen Versuchen passend variiert. Die extrapolierten Werte einer solchen Versuchserie entsprachen dann den durch fortgesetzten Laugenzusatz gewonnenen einzelnen Werten eines einzigen früheren Versuchs. Aus der Konzentration des Chromchlorids a und der Natronlauge b berechnet sich die Anzahl x der mole Natronlauge, die auf ein mol Chlorid treffen. In einem Diagramm wurden wieder wie früher die x-Werte als Abszissen, die entsprechenden π-Werte als Ordinaten aufgetragen, und zwar so, dafs der erste Punkt, über dessen Lage man frei verfügen kann, auf der entsprechenden Potentialkurve für blaues Chlorid zu liegen kam.

Berechnung der Versuche.

Für die Berechnung der Versuche waren hier verschiedene Möglichkeiten der Hydrolyse ins Auge zu fassen.

I. Es konnte zunächst 1 Chloratom des Komplexes durch Hydroxyl ersetzt werden. Das andere, als nicht ionogen, darin verbleiben.

$$\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2^{\cdot}}\\(\mathrm{H_2O})_4\end{matrix}\Big|\,\mathrm{Cl'} \quad \begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \rightleftharpoons\end{matrix} \quad \mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl^{\cdot}}\\ \mathrm{OH}\\(\mathrm{H_2O})_4\end{matrix}\Big|\,\mathrm{Cl'} + \mathrm{HCl} \qquad (40)$$

$$\mathrm{CrCl^{\cdot}} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CrClOH^{\cdot}} + \mathrm{H^{\cdot}} + \mathrm{Cl'}.$$

Setzt man dann

$$[\mathrm{CrCl_3}] = \mathrm{a} \quad \text{und} \quad [\mathrm{NaOH}] = \mathrm{b},$$

so ist allgemein

$$[CrCl_2^{\cdot}] = a - b;\ [CrClOH^{\cdot}] = b;\ Cl = a + b$$

nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K^{\cdot} = \frac{b \cdot (a+b)\,[H^{\cdot}]}{a-b};\quad [H^{\cdot}] = \frac{(a-b)\,k}{b\,(a+b)}.$$

Da jedoch diese Annahme unwahrscheinlich ist, wurde die Berechnung danach in der Tabelle weggelassen.

II. Die zweite Möglichkeit war die, dafs in dem Hydrolysenprodukt beide Chloratome, die vorher in Komplex waren, ionisiert, aber zunächst wieder nur ein Chloratom durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 2Cl. \qquad (41)$$

Diese Annahme ergibt dasselbe Hydrolysenprodukt wie das blaue.

Wenn wieder

$$[CrCl_3] = a;\quad [NaOH] = b,$$

so ist allgemein

$$[CrCl_2^{\cdot}] = a - b;\ [CrOH^{\cdot\cdot}] = b;\ [Cl'] = a + 2b.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K_2^{\cdot} = \frac{b\,(a+2b)^2 \cdot [H^{\cdot}]}{a-b};\quad [H^{\cdot}] = \frac{(a-b)\,k_2}{b\,(a+2b)^2}. \qquad (42)$$

III. Die dritte Möglichkeit war die, dafs sofort beide komplex gebundene Chloratome ionisiert und durch Hydroxyl ersetzt werden.

$$CrCl_2^{\cdot} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^{\cdot} + 2H^{\cdot} + Cl' \qquad (43)$$

Dann ist

$$[CrCl_2^{\cdot}] = a - \frac{b}{2};\quad [Cr(OH)_2^{\cdot}] = \frac{b}{2};\quad [Cl'] = a + b$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K_3 = \frac{\frac{b}{2}\,(a+b)^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{a - \frac{b}{2}};\quad [H^{\cdot}] = \frac{\sqrt{a - \frac{b}{2}} \cdot \sqrt{k_3}}{(a+b)\sqrt{\frac{b}{2}}}. \qquad (44)$$

Tabelle 40.

Versuch Nr.	I	II	III	IV	V
Volumen v der Natronlauge	v = 30 ccm	v = 30 ccm	v = 30 ccm	v = 25 ccm	v = 25 ccm
c norm.	c = 0,01531	c = 0,03047	c = 0,05362	c = 0,03895	c = 0,09830
Abgewogen $CrCl_3\,6H_2O$ g	0,8658	0,9524	0,9031	0,7688	0,8857
Auf 1 $CrCl_3$ x $NaOH$ x =	0,1415	0,2443	0,3866	0,3958	0,7228
Ausgangsl. $[CrCl_3] = a$	0,1082	0,1219	0,1387	0,0985	0,1360
Ausgangsl. $[NaOH] = b$	0,0153	0,0298	0,0426	0,0389	0,0983
$-\pi$ Millivolt erster Wert	31,8	71,1	87,4	91,3	107,7
$-\pi$ Millivolt extrapoliert	35,9	72,9	95,3	97,6	116,6
Annahme I: $[CrCl_2^{\cdot}] = a - b$	0,0929	0,0921	0,0961	0,0594	0,0377
Annahme I: $[CrOH^{\cdot\cdot}] = b$	0,01531	0,0298	0,0426	0,0389	0,0983
Annahme I: $[Cl'] = a + 2b$	0,1388	0,1815	0,2239	0,1763	0,3326
Annahme I: $\log \frac{(a-b)}{b\,(a+2b)^2}$	2,49826	1,97228	1,65321	1,69170	0,53995
Annahme I: $\log \frac{[H^{\cdot}]x_1}{[H^{\cdot}]x_2}$	$+0{,}526\left[\log \frac{H^{\cdot}_1}{H^{\cdot}_2}\right]$	$+0{,}281\left[\log \frac{H_2}{H_4}\right]$	$-0{,}0385\left[\log \frac{H_3}{H_4}\right]$	$+1{,}113\left[\log \frac{H_3}{H_4}\right]$	—
$\log \frac{[H^{\cdot}]x_1}{[H^{\cdot}]x_2}$ experimentell	$+0{,}627\left[\log \frac{H^{\cdot}_1}{H^{\cdot}_2}\right]$	$+0{,}419\left[\log \frac{H_1}{H_4}\right]$	$+0{,}0390\left[\log \frac{H_3}{H_4}\right]$	$+0{,}361\left[\log \frac{H_3}{H_5}\right]$	—
Annahme II: $[CrCl_2^{\cdot}] = a - \frac{b}{2}$	0,1005	0,1070	0,1174	0,0789	0,0868
Annahme II: $[Cr(OH^{\cdot}_2)] = \frac{b}{2}$	0,00765	0,01488	0,02130	0,01947	0,0491
Annahme II: $[Cl'] = a + b$	0,1235	0,1517	0,1813	0,1373	0,2343
Annahme II: $\log \frac{\left(a-\frac{b}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{b}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(a+b)}$	1,46758	1,24740	1,11224	0,16627	0,75385
Annahme II: $\log \frac{[H^{\cdot}]x_1}{[H^{\cdot}]x_2}$	$+0{,}220\left[\log \frac{H^{\cdot}_1}{H^{\cdot}_2}\right]$	$+0{,}0811\left[\log \frac{H^{\cdot}_2}{H^{\cdot}_4}\right]$	$-0{,}0540\left[\log \frac{H^{\cdot}_3}{H^{\cdot}_4}\right]$	$+0{,}358\left[\log \frac{H^{\cdot}_3}{H^{\cdot}_5}\right]$	—
$\log \frac{[H^{\cdot}]x_1}{[H^{\cdot}]x_2}$ experimentell	$0{,}627\left[\log \frac{H^{\cdot}_1}{H^{\cdot}_2}\right]$	$0{,}419\left[\log \frac{H^{\cdot}_2}{H^{\cdot}_4}\right]$	$+0{,}039\left[\log \frac{H^{\cdot}_3}{H^{\cdot}_4}\right]$	$+0{,}361\left[\log \frac{H^{\cdot}_3}{H^{\cdot}_5}\right]$	—

Die Resultate der einzelnen Versuche sind in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellt: Zuerst kommen die experimentellen Ergebnisse, dann die Berechnungen nach II und III. $\log \frac{[H^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$ bezieht sich auf die Nernst'sche Formel:

$$\pi = 0{,}0585 \cdot \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} \text{ Volt.} \qquad (45)$$

Aus Tabelle 40 ist ersichtlich, wie für kleines b die Abnahme der $[H^{\cdot}]$-Werte nahezu entsprechend der Gleichung (Annahme II) erfolgt. Es ist nämlich bei Vergleich von Versuch 1 und 2

$$\text{Ber. } \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = 0{,}526 \text{ (nach II)}$$

$$\text{Gefd. } \log \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = 0{,}627,$$

für gröfseres b werden 2 Hydroxylgruppen (oder eine $O<$-Gruppe) eingeführt. Vergleich von Versuch 3 und 5 ergibt nämlich

$$\text{Ber. } \log \frac{[H^{\cdot}]_3}{[H^{\cdot}]_5} = 0{,}358 \text{ (nach III)}$$

$$\text{Gefd. } \log \frac{[H^{\cdot}]_3}{[H^{\cdot}]_5} = 0{,}361.$$

Berechnet man aus den theoretisch gefundenen Werten von $\log \frac{[H^{\cdot}]_{x_1}}{[H^{\cdot}]_{x_2}}$ die zugehörigen Potentialdifferenzen π' in volt, so ergeben sich für die einzelnen Versuche folgende Zahlen:

Tabelle 41.

Versuch Nr.	I	II	III	IV	V
Ber. — π' nach II	(35,9)	66,9	85,7	85,5	151,4
Ber. — π' nach III	84,0	96,9	95,3	92,1	(116,6)
Gefd. — π	35,9	72,9	95,3	97,6	116,6

Zeichnet man die experimentell bestimmte Kurve $\pi = f(x)$ des grünen Salzes und die nach II und III berechneten theoretischen Kurven, zum Vergleich dazu noch die $-\pi = f(x')$-Kurve für „monomolares“ blaues Salz und eine experimentelle Kurve $\pi_1 = f(x)$ für blaues Salz ein, so sieht man, wie sich die experimentelle Kurve I zunächst an die theoretisch berechnete Kurve II (Annahme II) anschliefst und wie dann Kurve I nahezu gleich läuft mit der theoretisch berechneten Kurve III (Annahme III). Das Kurvenbild zeigt somit die Zulässigkeit der oben vertretenen Ansicht über die Molekulargröfse und die Hydrolyse des grünen Salzes; aufserdem kommen die Unterschiede im elektromotorischen Verhalten der beiden Chloridhydrate sehr deutlich zum Ausdruck.

Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung des grünen und blauen Chromchloridhexahydrates.

Die Abnahme der $[H^{\cdot}]$-Konzentration bei der allmählichen Neutralisierung des blauen Chromchlorids wurde nach 2 unabhängigen Methoden verfolgt.

Auf elektromotorischem Wege konnte Richtung und Gröfse von gewissen Wasserstoffkonzentrationsketten einwandfrei ermittelt werden, weil die störenden Diffusionspotentialdifferenzen durch Nebenversuche quantitativ bestimmt werden konnten. Es ergab sich als Hauptresultat, dafs Lösungen des blauen Chromchlorids nicht die Jonen der Verbindung $Cr(H_2O)_6 | Cl_3$, sondern die eines Dichromhexachlorids $Cr_2(H_2O_{12})\ Cl_6$ enthalten, das in erster Stufe der Hydrolyse 2 mole des Hydroxosalzes $CrOH | Cl_2$ liefert. Denn die gemessenen π-Werte der Konzentrationsketten folgten Gleichung 7a A

$$-\pi = 0{,}0585\ [\log x - \frac{1}{2} \log (2 + x) - \log (cy + x)] + \text{konst.}$$

die aus der Annahme $Cr_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ hervorgeht und nicht:

Gleichung 9 B

$$-\pi = 0{,}0585\ [\log x' - \log (1 - x')] + \text{konst.},$$

die gelten müfste, wenn ein Hydrat $Cr[H_2O]_6Cl_3$ in Lösung vorhanden wäre.

Zu demselben Resultate führte die Verfolgung der Neutralisation mittels Kaliumjodidjodat durch Titration des gebildeten Jods.

Das grüne Chromchloridhydrat ist monomolar und seine Hydrolyse erfolgt in der beobachteten Intervalle gleichzeitig nach:

$$CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 2Cl'$$

und

$$CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CrO + 2H^{\cdot} + 2Cl'.$$

Kapitel III.

Synthetische Versuche.

Wie in der Einleitung angedeutet war, schien es von Interesse, Chromdiacidokomplexe zu gewinnen, die im Komplex noch 4 Moleküle Wasser oder 4 Moleküle Amin enthalten. Es sollte die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Diacidosalze in Diaquosalze im Vergleich zur Umwandlungsgeschwindigkeit des grünen Chromchlorids gemessen werden. Es war denkbar, dafs man von einer Verbindung Oxotetraminchromrhodanid $Cr_2O(NH_3)_4(SCN)_4$ zu den unbekannten Dirhodanatotetraminchromisalzen kommen konnte durch Einwirkung von Ammoniak auf die genannte von J. Sand und O. Burger[1]) beschriebene Verbindung.

Zur Darstellung dieses Körpers (als Ausgangsmaterial) wurde nach der von Sand und Burger ausgearbeiteten Vorschrift verfahren: Eine Lösung von Chromchlorür, erhalten durch Reduktion von Chromchlorid mittels Zink und Salzsäure, wurde in Kohlensäureathmosphäre in eine amylalkoholische Lösung von Rhodanammon übergetrieben, die wäfsrige Schicht abgelassen und in die jetzt blaue amylalkoholische Flüssigkeit NO eingeleitet, wodurch sie sich blaurot färbt. Die amylalkoholische Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, ergab dann beim Zerreiben des Rückstandes mit wenig konz. Ammoniak eine rote Kristallmasse, welche abgesaugt, mit wenig kaltem Ammoniak ausgewaschen und dann durch fraktioniertes Umkristallisieren aus konz. Ammoniak gereinigt wurde.

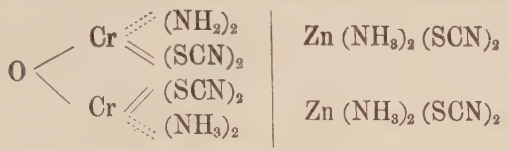
---

[1]) Ber. 1905.

Basisches Zinkaminsalz der Reineckeschen Säure.

Beim Fraktionieren der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung zeigte es sich, dafs die ersten Fraktionen viel reichere Kristallausscheidung lieferten (gleiche Mengen Lösungsmittel vorausgesetzt). Aufserdem war die Kristallform verschieden. Die ersten Fraktionen zeigten die Gestalt langer prismenförmiger Nadeln, die teilweise an den Enden pyramidenförmige Flächen trugen. Seltener waren Kombinationen von Basis und Pyramide als Endflächen. Die späteren Fraktionen hatten die Form rechteckiger oder rhombischer kleiner Blättchen. Ihre Löslichkeit in Ammoniak war viel geringer als die der Nadeln. Diese zeigten übrigens in der zweiten und dritten Fraktion manchmal schon Ätzfiguren, vermutlich infolge beginnender Zersetsung, während die Blättchen sich auch beim Kochen der ammoniakalischen Lösung sehr beständig zeigten. Ganz zum Schlufs schien in einzelnen Fällen noch eine dritte Art von Blättchen von etwas hellerem Rot sich auszuscheiden. Doch konnten die Bedingungen dafür nicht mit Sicherheit ermittelt und auch nicht sicher festgestellt werden, ob eine Verbindung von wesentlichem Unterschied vorliegt, da die Chromzahl sich jedenfalls bei allen späteren Fraktionen nicht viel unterscheidet. — Dafs es sich bei den Nadeln und Blättchen nicht um einen Fall von Isomerie handelt, lehrte die weitere Untersuchung. Es zeigte sich nämlich, dafs die späteren schwerlöslichen Fraktionen zinkhaltig waren im Gegensatz zu den ersten in Ammoniak leicht löslichen. Es war sehr schwer die Nadeln ganz frei von den (zinkhaltigen) Blättchen zu bekommen, wodurch der Chromgehalt meist etwas zu gering ausfiel. Führt man die Analyse in der Weise aus, dafs man die Substanz einfach verglüht oder mit Schwefelsäure abraucht und glüht, so fällt für die Chromzahl eine geringe Beimengung des zinkhaltigen Produktes deshalb nicht sehr ins Gewicht, weil dann in der Analyse ZnO an Stelle von $CrO^{3}/_{2}$ tritt. Da das Verhältnis von Cr: Zn = 1 : 1 ist. Das Verhältnis Cr: S wurde in der zinkhaltigen Verbindung als 1 : 4 gefunden. Die gleichzeitige

Bildung dieses Körpers neben dem der Reihe angehörigen Rhodanid veranlafste zunächst folgende Formulierung:



ohne dafs damit über die Stellung der einzelnen Radikale im Komplex etwas Sicheres ausgesagt werden sollte.

Das Verhältnis Cr : S = 1 : 4 legte aber den Gedanken nahe, dafs es sich um das Zinksalz einer Säure vom Reinecke'schen Typus handeln könnte und in der Tat läfst sich eine solche Verbindung formulieren, dessen Molekül nur ein halbes Wasser pro 1 Cr mehr enthält, als das Molekül mit Brückensauerstoff. Bei dem grofsen Molekül liegt dieser Unterschied fafst innerhalb der Fehlergrenze. In Anbetracht der grofsen Neigung des Chroms zur Bildung des Reinecke'schen Komplexes, wurde diese Formulierung gewählt, zumal ja das Wasser, in welchem sich $O\langle^{Cr=}_{Cr=}$ Verbindungen nicht so leicht bilden, auch beim Arbeiten mit Amylalkohol sich doch nicht völlig ausschliefsen läfst.

Es ergaben die Analysen:

0,3002 g Subst. 0,0530 g Cr_2O_3 = 12,08 % Cr,
0,0562 g ZnO = 15,03 % Zn,
0,6548 g $BaSO_4$ = 29,95 % S;
0,2368 g Subst. 0,0419 g Cr_2O_3 = 12,11 % Cr,
0,0447 g ZnO = 15,18 % Zn,
0,5112 g $BaSO_4$ = 29,64 % S;
0,1973 g Subst. 0,0359 g Cr_2O_3 = 12,47 % Cr,
0,0379 g ZnO = 15,42 % Zn;
0,1873 g Subst. 0,0763 g CO_2 = 11,11 % C,
0,0506 g H_2O = 3,02 % H;
0,2369 g Subst. 0,0988 g CO_2 = 11,37 % C,
0,0697 g H_2O = 3,29 % H;
0,1965 g Subst. bei 708 mm und 19° 48,14 cm^3 N_2 = 26,19 % N,
0,2147 „ „ „ 717 mm „ 20° 51,96 cm^3 N_2 = 26,08 % N,
0,2203 „ „ „ 718 mm „ 17° 52,21 cm^3 N_2 = 25,95 % N.

Es berechnet sich auf die Formel:

$$Cr\ Zn\ S_4\ C_4\ N_8\ H_{13}\ O = 435{,}2 \quad C_r \begin{array}{l} H \\ O- \\ (NH_3) \\ (SCN)_2- \end{array} \Bigg| \; Zn\,(NH_3)_3$$

	Cr	Zn	S	C	N	H	O
ber.	11,97	15,03	29,47	11,03	25,81	3,01	3,68 %
gefd.	12,22	15,21	29,80	11,24	26,07	3,15	2,31 %.

(Für die Formel $O \begin{cases} Cr \begin{array}{l} (NH_3)_2 \\ (SCN)_2 \end{array} \Big| \; Zn\,(NH_3)\,(SCN)_2 \\ Cr \begin{array}{l} (SCN)_2 \\ (NH_3)_2 \end{array} \Big| \; Zn\,(NH_3)_2\,(SCN)_2 \end{cases}$ würde sich berechnen

	Cr	Zn	S	C	N	H	O
ber.	12,23	15,45	30,09	11,26	26,35	2,84	1,88 %
gefd.	12,22	15,21	29,80	11,24	26,07	3,15	2,31 %.)

Eine Stütze findet diese Annahme noch darin, dafs sich das schwer lösliche Zinkprodukt auch bildet, wenn man vor dem Einleiten von Stickoxyd (zur Oxydation) die wässrige Schicht nicht abläfst; während die in Ammoniak leicht löslichen Nadeln $\left(O \left\langle \begin{array}{l} Cr = \\ Cr = \end{array} \right.\right)$ in diesem Fall nicht erhalten werden. Ja, man kann sogar den Amylalkohol ganz entbehren und statt dessen die Chromchlorür- und Chlorzink (+ HCl) haltige Lösung direkt in wässrige Rhodanammonlösung einfliefsen lassen. Die Lösung wird blau, beim Einleiten von Stickoxyd rotbraun. Die beim Eindampfen erhaltene rote Masse verhält sich beim Aufarbeiten mit Ammoniak wie die obige schwerlösliche Fraktion und gibt dieselbe Chromzahl. — Die auffallende Beständigkeit des Chromes gegen Ammoniak, selbst bei ziemlich langem Kochen, würde allerdings eher dafür sprechen, dafs das Zink irgend wie im Chromkomplex sitzt. Doch ist es auch denkbar, dafs die Ammoniakmoleküle, die durch Nebenvalenzen an das Zink gebunden sind, dieses eben vor der Einwirkung des Ammoniak schützen und der Verbindung den Charakter eines gewöhnlichen Zinksalzes nehmen.

Es bestand nun noch die Möglichkeit, dafs das $CrCl_2$ bezw. $Cr(SCN)_2$ bei Gegenwart von Wasser sich schon vor dem Einleiten von NO teilweise oxydiert hatte und daraus dann die schwerlösliche zinkhaltige Verbindung resultierte. Macht man aber einen Parallelversuch mit Chromchlorid-Rhodanammon, dampft ein, löst in Ammoniak und gibt etwas Chlorzink zu, so erhält man einen roten Körper[1]), in welchem das Verhältnis $Cr : S = 1 : 3{,}91$, $Cr : Zn = 1 : 0{,}65$ ist. Dieser Körper darf somit wahrscheinlich als ein normales Zinksalz der Reineckeschen Säure (in welcher $Cr : Zn = 1 : 0{,}5$ ist) betrachtet werden, während in unserem Falle das Verhältnis $Cr : Zn = 1 : 1$ die Formulierung als basisches Salz notwendig macht.

Die Auffassung als Reineckesches Salz erklärt auch, dafs beim Digerieren der roten, Rhodanammon-, Zink- und chromhaltigen Substanz mit ca. 20%iger Salzsäure ein hellroter Körper erhalten wird, welcher von Zink frei ist und vermutlich als die entsprechende freie Säure anzusprechen ist.

Es war nun weiter die Frage zu beantworten, ob die zinkfreie Verbindung $\left(\text{Nadeln } O\langle^{Cr=}_{Cr=}\right)$ auch unter Ausschlufs von Zink gewonnen werden kann. Dies gelang auch auf folgende Weise:

Oxotetraminchromrhodanid.

$\frac{1}{100}$ mol $CrCl_2$ (1,2 g) käufliches wasserfreies Chromchlorür wurde in ein Reagensrohr eingeschmolzen, nachdem die Luft möglichst durch Kohlensäure verdrängt war. Dieses zugeschmolzene Röhrchen wurde vorsichtig in eine dickwandige Filtrierflasche gebracht, in welcher sich 10 g Rhodanammon und 50 ccm Amylalkohol befanden. Nachdem durch Kohlensäure alle Luft verdrängt war, wurde mittels eines starken Glasstabes, der neben der Gasleitungsröhre durch den Stopfen

[1]) 0,1962 g Subst. 0,0335 g CrO — 11,70% Cr
0,1896 g „ 0,3889 g $BaSO_4$ — 28,16% S
0,2146 g „ 0,0255 g ZnO — 9,54% Zn.

eingeführt war, das Röhrchen mit dem $CrCl_2$ zerdrückt und durch kräftiges Schütteln allmählich eine blaue Lösung des Chlorürs in dem Rhodanammon erzielt. Ein Übelstand machte sich dabei unangenehm fühlbar: das Chlorür klumpt sehr leicht zusammen, so dafs es in Amylalkohol + Rhodanammon nur schwierig ganz in Lösung zu bringen ist. Man tut deshalb besser daran, das Wasser von Anfang an nicht völlig auszuschliefsen, sondern zunächst etwas davon zuzugeben, eventuell mit einigen Tropfen Salzsäure. Wenn man sich dann statt der Filtrierflasche eines gröfseren Scheidetrichters bedient, so kann das Wasser vor dem Einleiten von NO wieder bequem abgelassen werden. Beim Einleiten von NO geht die Farbe allmählich von blau in braunrot über. Dann wird durch Glaswolle filtriert, um die Glassplitter zu entfernen, eingedampft, mit wenig Ammoniak zerrieben, der Kristallbrei abgesaugt, mit wenig Ammoniak gewaschen und aus Ammoniak umkristallisiert. Es sei betont, dafs man immer nur ganz wenig Ammoniak benutzen darf, weil der gewünschte Körper in Ammoniak verhältnismäfsig leicht löslich ist. Die Analyse ergab für eine Probe z. B.

gefd. Cr 24,93 %
ber. Cr 24,80 %.

Es sollen hier auch noch im Anschlufs einige Analysen mitgeteilt werden, die mit dem aus zinkhaltigem Material hergestellten Körper ausgeführt waren und durch welche die von Sand und Burger angegebene Zusammensetzung bestätigt wird.

Es ergaben:

0,2257 g Subst. 0,0811 g Cr_2O_3 = 24,59 % Cr und
0,5187 g $BaSO_4$ = 30,84 % S;

0,2632 g Subst. 0,0955 g Cr_2O_3 = 24,84 % Cr und
0,5854 g $BaSO_4$ = 30,61 % S;

0,1983 g Subst. bei 731 mm und 20° 48,32 cm^3 N_2 = 48,32 % N;

0,2123 g Subst. 0,0899 g CO_2 = 11,55 % C und
0,0573 g H_2O = 3,02 % H.

Es berechnet sich für die Formel $O\begin{cases}Cr\,(NH_3)_2(SCN)_2\\ Cr\,(SCN)_2(NH_3)_2\end{cases}$

	Cr	S	C	N	H	O
ber.:	24,80	30,47	11,42	26,65	2,85	3,80
gefd.:	24,71	30,73	11,55	26,78	3,02	3,21.

Durch Zusatz von wenig Chlorzink zu der ursprünglichen, ammoniakalischen Lösung, die noch Rhodanammon enthält, läfst sich ein zinkhaltiger Körper bekommen, der mit dem oben beschriebenen, schwer löslichen Zinkkörper identisch ist. Löst man das durch Eindampfen erhaltene Gemenge von Chromkörper und Rhodanammon in Wasser, so geben fast alle wasserhaltigen Metallsalze mehr oder weniger orange- bis rotgefärbte Niederschläge: $HgCl_2$ z. B. hellrosa, Cd gelbrot, Co purpurrot etc.

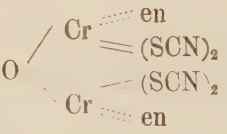
Auffallend ist, dafs bei Anwendung von absolutem Äthylalkohol die Reaktionen nicht so glatt gehen, wie in Amylalkohol, dafs speziell die Blau- und Braunfärbung nicht so schön auftritt.

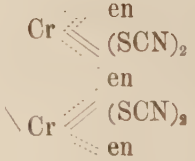
Ein weiterer Umstand verdient Beachtung. Beim starken Eindampfen der rhodanammonhaltigen amylalkoholischen Lösung erhält man zuerst eine trockene Masse, die schliefslich manchmal wieder zerfliefst zu einem hellroten Kristallbrei, und es hat den Anschein, als ob bei längerem Eindampfen Thioharnstoff oder Guanidinrhodanat sich bildeten und ähnliche komplexe Verbindungen lieferten, wie Ammoniak. Ein (qualitativer) Versuch zeigte, dafs sich Thioharnstoff in der Tat wie Ammoniak verhält; auch Pyridin und Anilin reagieren analog, das letztere allerdings sehr träge.

Die Hoffnung, auf diesem Wege zu den gewünschten Diazidtotetraminverbindungen zu gelangen, hat sich somit nicht erfüllt; dagegen führte das eigentümliche Verhalten dieser Verbindungen bei der Oxydation zu der Frage, wie sich unter ähnlichen Verhältnissen die Komplexbildung (zunächst) in saurer Lösung vollzieht, wenn man von zweiwertigem Chrom ausgeht.

Äthylendiaminverbindungen:
Oxotriäthylendiaminchromrhodanid.

Fast noch gröfsere Neigung zur Komplexbildung als das Ammoniak zeigt Äthylendiamin, das ja auch sonst, zur Herstellung zahlreicher Komplexverbindungen des Chroms, Kobalts und vieler anderer Verwendung gefunden hat.

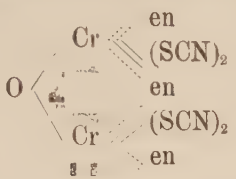
Läfst man käufliches Chromchlorür in einer Kohlensäureathmosphäre auf einen grofsen Überschufs von Rhodanammon in Amylalkohol einwirken, so erhält man eine himmelblaue Lösung, die sich beim Einleiten von NO rot färbt. Aus der dunkelroten Lösung läfst sich durch Äthylendiamin ein rotes Produkt abscheiden, für welches nach Analogie mit Ammoniak die Zusammensetzung  zu erwarten wäre.

Die Analyse machte aber die Formel  wahrscheinlich.

Es ergaben

0,1547 g Subst. 0,0454 g Cr_2O_3 = 20,10 % Cr,
0,1628 g Subst. 0,0479 g Cr_2O_3 = 20,15 % Cr und
0,2843 g $BaSO_4$ = 23,98 % S;
0,2463 g Subst. 0,0713 g Cr_2O_3 = 19,81 % Cr und
0,4062 g $BaSO_4$ = 23,71 % S;
0,1735 g Subst. 0,1417 g CO_2 = 22,28 % C und
0,0794 g H_2O = 5,12 % H;
0,2124 g Subst. 0,1730 g CO_2 = 22,22 % C und
0,0949 g H_2O = 5,02 % H;
0,2369 g Subst. 0,1955 g CO_2 = 22,52 % C und
0,1098 g H_2O = 5,19 % H;
0,2037 g Subst. bei 721 mm und 18° 48,31 cm^3 N_2 = 25,95 % N;
0,1569 g Subst. bei 716 mm und 20° 38,26 cm^3 N_2 = 26,24 % N.

Es berechnet sich für die Formel $CrC_5N_5S_2H_{12}O^1/_2$



	Cr	S	C	N	H	O
ber.:	19,56	24,06	22,51	26,34	4,54	3,00 %
gefd.:	20,02	23,85	22,34	26,08	5,11	2,60 %.

Sesquiäthylendiaminchromrhodanid.

Aus dem Filtrat von dem vorhergehenden Äthylendiaminkörper schied sich manchmal bei längerem Stehen auf Zusatz von Alkohol und Äther ein anderer roter Körper ab, der geringeren Chromgehalt aufwies. Es wurde vermutet, dafs diese Substanz sich namentlich dann bildet, wenn das käufliche Chlorür etwas feucht geworden war und sich schon vor der Komplexbildung etwas oxydiert hatte, wodurch natürlich Brückensauerstoff ausgeschlossen ist.

Die Analysen ergaben:

0,2316 g Subst. 0,0568 g Cr_2O_3 = 16,80 % Cr und
0,5068 g $BaSO_4$ = 30,05 % S;
0,2123 g Subst. 0,0513 g Cr_2O_3 = 16,53 % Cr und
0,4702 g $BaSO_4$ = 30,41 % S;
0,2035 g Subst. 0,1702 g CO_2 = 22,81 % Cr und
0,0808 g H_2O = 4,44 % H;
0,2418 g Subst. bei 718 mm u. 17° 58,81 cm^3 N_2 = 26,63 % N.

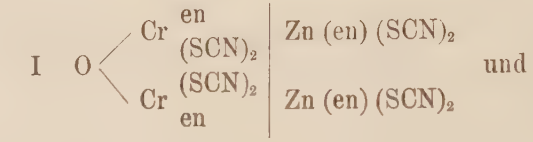
Für die Formel $Cr(SCN)_3(en)_{3/2}$ berechnet:

	Cr	S	C	N	H
ber.:	16,46	30,38	22,74	26,61	3,82
gefd.:	16,66	30,23	22,81	26,63	4,44

Basisches Zinkäthylendiaminsalz der Reineckeschen Reihe.

Stellt man die amylalkoholische Chromorhodanidrhodanammonlösung durch Reduktion von Chromchlorid mittels Zink

und Salzsäure her, dampft ein, nimmt in wenig Wasser auf und gibt zu der zinkhaltigen Lösung Athylendiamin, so erhält man ein zinkhaltiges rotes Chromsalz, das ganz analoge Zusammensetzungen aufweist, wie das entsprechende Ammoniakprodukt. Es kommen deshalb auch hier die beiden Formeln in Frage:



(über andere Schreibweise s. S. 9).

Nach der letzteren Formulierung (II) gehört das Salz der Reineckeschen Reihe an. Die Substanz klumpt sich leicht zusammen, durch Kneten mit sehr verdünnter Salzsäure nimmt sie pulverige Konsistenz an. Ein Teil geht mit roter Farbe in Lösung. Die Analysen ergaben:

0,2631 g Subst. 0,0419 g Cr_2O_3 = 10,91 % Cr,
0,0432 g ZnO = 13,20 % Zn,
0,5124 g $BaSO_4$ = 26,74 % S;
0,2107 g Subst. 0,0343 g Cr_2O_3 = 11,15 % Cr,
0,0357 g ZnO = 13,62 % Zn,
0,4059 g $BaSO_4$ = 26,45 % S;
0,2237 g Subst. 0,1634 g CO_2 = 19,92 % C,
0,0790 g H_2O = 3,95 % H;
0,1973 g Subst. bei 718 mm 18° 42,01 cm^3 N_2 = 23,20 % N.

	Cr	Z	S	C	N	H	O
Für I ber.	10,90	13,68	26,81	20,07	23,48	2,37	1,67
„ II ber.	10,70	13,43	26,33	19,71	23,06	3,52	3,28
gefd.	11,03	13,41	26,60	19,92	23,20	3,95	1,89
indirekt.	10,50	13,01	25,50	21,13	24,30	4,20	

Setzt man zu der zuletzt erwähnten salzsauren roten Lösung wenig ammoniakalische Chlorzinklösung, so

fällt wieder ein anderer roter Körper aus, der folgende Zusammensetzung hat:

0,2574 g Subst. 0,0344 g Cr_2O_3 = 9,15% Cr,
0,4302 g $BaSO_4$ = 22,95% S,
0,0549 g ZnO = 17,14% Zn;
0,1862 g Subst. 0,0254 g Cr_2O_3 = 9,36% Cr,
0,3150 g $BaSO_4$ = 23,23% S,
0,0401 g ZnO = 17,30% Zn.

	Cr	S	Zn
Gefd.:	9,25	23,09	17,22%
	1:	4,06 :	1,48.

Dafs Stickoxyd in all diesen Fällen sich nicht anlagert, sondern oxydierend wirkt, wurde für das Oxotetraminchromrhodanid von J. Sand und O. Burger[1]) schon bewiesen und auch im Verlaufe dieser Untersuchungen wiederholt konstatiert, denn die Produkte, welche durch Oxydation der Lösungen mit zweiwertigem Chrom mittels Jod in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff oder sogar Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten wurden, waren identisch mit den mittels NO erhaltenen.

Es wurden auch Versuche gemacht den rotbraunen Körper zu fassen, der sich bildet, wenn man in die blaue amylalkoholische Chromsalzlösung nach dem Ablassen des Wassers NO einleitet. Beim Eindampfen erhält man ein Gemenge desselben mit Rhodanammon und Zinkrhodanit bezw. Zinkchlorid. Am besten gelingt die Isolierung beim Auskochen der roten Masse mit Essigester. Läfst man die tiefrote Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich zuerst Rhodanammon, zuletzt der Chromkörper in grofsen Tetraedern ab. Es ist aber sehr schwer, ein von Rhodanammon ganz freies Präparat zu erhalten. Eine Probe ergab:

26,96% C, 3,80% H und 24,15% N.

Beim vorsichtigen Erwärmen mit Essigester scheidet sich bisweilen plötzlich ein hellrosafarbener Niederschlag ab, der vermutlich als ein Zinkchromkörper anzusehen ist, sich aber

[1]) Doktordissertation.

rasch zersetzt unter Abscheidung von Rhodanammon und Zinkrhodanid.

Es ist von Vorteil, das überschüssige Rhodanammon durch alkoholische Pikrinsäure als schwerlösliches Ammoniumpikrat zu entfernen. Die Pikrinsäure selbst läfst sich dann durch fraktionierte Kristallisation leichter vom Chromkörper trennen als das Rhodanammon.

Oxydiert man salzsaure alkoholische Chromchlorürlösung bei Gegenwart von Salmiak oder Anilinchlorid, oder Pyridinchlorid in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre, mittels NO, so erhält man zwar auch rote Lösungen, welche beim Eindampfen beständig bleiben, aber der Komplex, sofern er überhaupt gebildet ist, scheint doch nicht immer sehr fest zu sein, denn mit Ammoniak werden teilweise keine Chromiake erhalten, sondern das Chrom scheidet sich allmählich als blauschwarzes, allerdings zunächst noch ammoniakhaltiges Hydrat ab. Mit Pyridin dagegen, oder noch besser mIt Äthylendiamin bilden auch diese mehr labilen roten Lösungen teils ohne weiteres sehr beständige kristallisierte rote Verbindungen, teils erst auf Zusatz von Chlorzink, oder eines anderen Metallsalzes. Dieselben lassen sich meist aus Ammoniak, Pyridin, Äthylendiamin, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Alkohol umkristallisieren.

Beim Oxydieren in essigsaurer Lösung erhält man bei Gegenwart von Anilinchlorid ein hellrotes Produkt, welches mit Ammoniak unter Komplexbildung reagiert.

Hat man statt Anilinchlorid Pyridinchlorid, so erhält man beim Oxydieren mit NO und Eindampfen zunächst eine grüne, schliefslich beim starken Eindampfen eine violette Masse, die nun aber sowohl mit Ammoniak als Alkohol oder Wasser komplexe, grüne, chromhaltige Kristalle gibt. Das Chromchlorür wurde für die letzten beiden Versuche gewonnen durch Behandeln von Chromoacetat mit Salzsäuregas bei Gegenwart von Äthylalkohol im Kohlensäurestrom, eventuell unter Zusatz von Natriumacetat. Das letztere wirkt an sich nicht komplexbildend, wenn nicht Ammonsalz zugegen ist. Das Chromoacetat ist relativ sehr beständig. Es

wurde erhalten durch Einfliefsenlassen einer mittels Zink und Salzsäure reduzierten Chromlösung in einem grofsen Überschufs von Natriumacetat in Kohlensäureatmosphäre. Der rote Niederschiag wurde rasch auf der Nutsche mehrmals mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen, wobei darauf geachtet wurde, dafs der Niederschlag während des Waschens immer mit Wasser bedeckt blieb und nicht mit Luft in Berührung kam. Zum Schlufs wurde einigemale mit Alkohol gewaschen, dann in Alkohol suspendiert und möglichst rasch die Luft durch Kohlensäure verdrängt. Vielfach wurde auch käufliches Chromchlorür verwendet, welches in Glasröhrchen eingeschmolzen und wie früher beschrieben erst nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure durch Zertrümmern des Gläschens mit dem Lösungsmittel und den übrigen Agentien in Berührung gebracht wurde.

Oxydation und Komplexbildung in alkalischer Lösung. Chromdiacetopyridinhalogenide.

Ganz anders als in saurer Lösung verläuft die Oxydation bezw. Komplexbildung in alkalischer speziell pyridinalkalischer Lösung.

Wasserfreies Chromchlorür reagiert mit Pyridin ebensowenig, wie wasserfreies Chromchlorid, selbst nicht bei anhaltendem Kochen am Rückflufskühler, auch nicht unter erhöhtem Druck. Erst bei Hinzutritt von Wasser findet Oxydation und Ausscheidung von Hydroxyd statt. Auch Zusatz von alkoholischer Jodlösung bewirkt die Oxydation und führt dabei zu einem nicht näher untersuchten dunkelgrünen Kristallbrei, der jedenfalls zum Teil aus pyridinhaltigem Chromhydrat besteht, zum Teil vielleicht aus einem komplexen Körper.

Leitet man auf Chromchlorür, das mit trockenem Pyridin überschichtet ist, Chlor, so findet zwar eine heftige Reaktion statt: Unter Erwärmung bildet sich eine schwarze Schmiere von chlorsubstituierten Pyridinen und Chrompyridinkörpern. Preſst man auf Ton ab, so scheidet sich auf Zusatz von

(Wasser oder) Alkohol ein brauner, chromhaltiger Körper ab, der aber nicht rein zu erhalten war, weil er sich in nichts löst.

Einige sehr merkwürdige Verbindungen wurden auf folgende Weise erhalten:

$^1/_{10}$ g mol $CrCl_2$ wird mittels Zink und Salzsäure reduziert und auf die oben beschriebene Weise mit Natriumacetat umgesetzt und ohne überhaupt mit Luft in Berührung zu bringen durch eine geeignete Vorrichtung mit kohlensäurehaltigem Wasser und Alkohol in einer Kohlensäureatmosphäre ausgewaschen, ohne das Wasser und den Alkohol vollständig zu entfernen. Dann werden ca. 25 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, wobei teilweise Lösung mit blauer Farbe erfolgt. Nun gibt man 80 ccm Pyridin zu, wodurch eine schmutziggrüne Ausscheidung bewirkt wird. Auf Zusatz von 15 g Jod in Alkohol verschwindet dieselbe wieder und es entsteht eine rotbraune Lösung, welche, auf dem Wasserbade eingedampft, einen Brei von braunen und grünen Kristallen gibt. Man preſst auf Ton ab und kocht mit einer kleinen Portion eine Mischung aus gleichen Teilen Pyridin und Alkohol aus und filtriert. Beim Zusatz von Alkohol und Äther zum Filtrat scheiden sich grüne Kristalle ab, welche abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Durch Fraktionieren erhält man auf diese Weise einen Rückstand, welcher in der Hauptsache aus einem braunen Produkt besteht und ein wenig von dem grünen Körper enthält.

Der braune Körper ist viel schwerer löslich als der grüne und läſst sich nur schwierig aus Alkoholpyridingemisch oder Nitrobenzol umkristallisieren. Dagegen läſst er sich sehr schön durch Schlemmen rein erhalten, da er aufserordentlich schwer ist.

Gibt man zu der Mutterlauge des grünen Produktes Brom, so scheidet sich sofort ein anderer kristallisierter Körper ab, welcher etwas heller grün ist als der obige und weder Jod noch Chlor, sondern nur Brom enthält.

Ganz auffallend ist die Beständigkeit namentlich des braunen Körpers, selbst beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge sowie seine Unlöslichkeit in fast allen organischen Solventien.

Die quantitative Untersuchung ergab, dafs der braune Körper Cr, C, N, J, der grüne Cr, C, N, Cl, der hellgrüne Cr, C, N und Br enthielt.

Die Analyse des braunen Körpers ergab:

0,2249 g Subst. 0,0458 g Cr_2O_3 = 13,94 % Cr;
0,2137 g Subst. 0,1339 g Ag J = 33,85 % J
0,1020 g Subst. 0,0211 g Cr_2O_3 = 14,16 % Cr;
0,3246 g Subst. 0,2037 g Ag J = 33,90 % J
0,2081 g Subst. 0,2195 g CO_2 = 28,77 % Cr;
0,0579 g H_2O = 3,11 % H
0,1256 g Subst. 0,1348 g CO_2 = 29,27 % Cr;
0,0383 g H_2O = 3,41 % H
0,1901 g Subst. bei 708 mm³ in 15° 7,1 cm 31,2 N_2 = 4,05 % N
0,1604 g Subst. 0,0338 g Cr_2O_3 = 14,43 % Cr (aus Nitrobenzol).

Die Analyse des hellgrünen Bromkörpers:

0,1814 g Subst. 0,0416 g Cr_2O_3 = 15,70 % Cr
0,1584 „ „ 0,0363 „ „ „ = 15,69 % Cr
0,1921 „ „ 0,2306 g CO_2 = 32,73 % C und
0,0620 g H_2O = 3,61 % H
0,1962 g Subst. 0,1126 g Ag Br = 24,42 % Br
0,1738 „ „ bei 709 mm und 17° 7,28 cm³ N_2 = 4,53 % N.

Die Analyse des dunkelgrünen, chlorhaltigen Produktes:

0,1104 g Subst. 0,0291 g Cr_2O_3 = 18,05 % Cr
0,0639 „ „ 0,0169 „ „ „ = 18,12 % Cr
0,1727 „ „ 0,0453 „ „ „ = 17,96 % Cr
0,1871 „ „ 0,2587 „ CO_2 = 37,71 % C und
0,0661 g H_2O = 3,95 % H
0,1785 g Subst. 0,0919 g Ag Cl = 12,73 % Cl
0,2538 „ „ bei 715 mm in 16° 11,25 cm³ N_2 = 4,85 % N.

Es berechnet sich für:

$$Cr \begin{matrix} (CH_3CO_2)_2 \\ Py \end{matrix} \Big| J$$

	Cr	C	H	N	J	O
ber.:	13,86	28,72	2,94	3,73	33,73	17,02 %
gefd.:	14,05	29,02	3,26	4,05	33,85	15,77 %.

Für $Cr\begin{matrix}(CH_3CO_2)_2\\Py\end{matrix}\Big|Br$.

	Cr	C	H	N	Br	O
ber.:	15,83	32,81	3,37	4,26	24,30	19,43
gefd.:	15.70	32,73	3,61	4,53	24,42	19,01

Für $Cr\begin{matrix}(CH_3CO_2)_2\\Py\end{matrix}\Big|Cl$

	Cr	C	H	N	Cl	O
ber.:	18,31	37,94	3,89	4,93	12,45	22,48
gefd.:	18,05	37,71	3,95	4,85	12,73	22,71

Die drei Körper sind analog formuliert und zwar je mit 2 Acetylgruppen. Der strikte Beweis, dafs wirklich Acetylgruppen vorhanden sind, konnte indessen wegen der geringen Löslichkeit und der grofsen Resistenz gegen alle Agentien nicht erbracht werden. Selbst durch Kochen mit Natronlauge gelang es nicht, die Essigsäure aus dem Komplex zu entfernen, um sie als Silberacetat nachzuweisen.

Der dunkelgrüne Körper (chlorhaltig) hatte eine äufsere Ähnlichkeit mit dem grünen Körper, welcher bei der Zersetzung des oben beschriebenen violetten Chrompyridinkörpers mit Alkohol oder Wasser erhalten wurde (s. S. 118). Dieser besitzt aber eine andere Chromzahl:

0,1701 g Subst. gaben 0,0307 gr Cr_2O_3 = 12,36 % (hier 18,05 %).

Die Oxydation von Chromchlorür bei Gegenwart von Natriumsulfit und Natriumnitrit (statt Pyridiniumchlorid) in pyridin-alkalischer Lösung lieferte unter den gleichen Bedingungen keinen beständigen Komplex, ebensowenig bei Gegenwart von Salmiak + Ammoniak.

Zum Schlufs sollen noch einige qualitative Versuche über Komplexbildung des dreiwertigen Chroms hier erwähnt werden. Versetzt man 10 g grünes Chromchloridhexahydrat mit 20 ccm Wasser und gibt dazu 66 ccm einer konz. Natriumsulfitlösung (44,2 g in 100 ccm) entsprechend 3 molen Natriumsulfit auf 1 Cr und versetzt endlich mit 20 ccm Pyridin, so erstarrt die ganze Masse zu einem grünen Kristallbrei. Es ist wichtig, diese Bedingungen genau einzuhalten,

sonst erfolgt leicht ölige Abscheidung. Auch darf man mit dem Zusatz von Pyridin nicht lange säumen, weil Natriumsulfit allmählich Hydroxyd aus dem Chromchlorid abschneidet.

Zusammenfassung.

Im Anschlufs an die von J. Sand und O. Burger dargestellte Verbindung $Cr_2O(NH_3)_4(SCN)_4$ wurden verschiedene neue komplexe Chromkörper durch Oxydation von Chromosalzlösungen teils in saurer, teils in pyridinalkalischer Lösung hergestellt. Dieselben sind vom Standpunkt der Wernerschen Theorie insofern von Interesse, als 4 davon die Koordinationszahl 6 die sonst bei Chrom die Regel bildet, nicht erreichen. Im übrigen können die angegebenen Formen nicht den Anspruch machen, eine streng konstitutive Deutung zu geben. Sie sollen nur einen Versuch darstellen, einen Einblick in die Gruppierung des Komplexes zu gewähren.

Kapitel 4.

Über Malachitgrün.

Das Carbinol des Malachitgrüns

$$C\begin{cases} -C_6H_5 \\ =(C_6H_4-N(CH_3)_2)_2 \\ -OH \end{cases}$$

bildet in der Kälte mit einem Molekül Salzsäure durch Addition ein farbloses Salz, welches schon bei geringem Erwärmen Wasser abspaltet und dabei durch das Auftreten chinoider Bindung in das Monofarbsalz übergeht. Dieses Salz soll fortan kurzweg als Monosalz, das Farbsalz mit 2 Aquivalenten Salzsäure als Disalz bezeichnet werden. Das letztere entsteht, wenn man zu einer wäfsrigen Lösung des Monosalzes Salzsäure gibt, jedoch wird die Salzsäure dabei nicht quantitativ zur Salzbildung verbraucht — bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde nie mehr als höchstens 2 Äquivalente Salzsäure angewandt — sondern es bildet sich ein Gleichgewicht aus

$$\text{Monosalz} + HCl \rightleftharpoons \text{Disalz}. \qquad (46)$$

Der erste Teil der Versuche galt daher der Feststellung dieses Gleichgewichts, bezw. der Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten. Daran schliefsen sich dann kinetische Versuche an über die Geschwindigkeit der Salzbildung.

Da fast sämtliche Versuche sich auf Leitfähigkeitsmessungen gründen, war es notwendig, für Monosalz sowohl, als für Salzsäure und Disalz die Abhängigkeit der spez. Leitfähigkeit von der Konzentration zu kennen. — Für die Salzsäure wurde die Tabelle von Kohlrausch zugrunde gelegt und darnach ein Diagramm gezeichnet, aus welchem

dann die zu einer beliebigen Konzentration gehörigen Leitfähigkeitswerte graphisch entnommen werden konnten.

Über die Leitfähigkeit des Monosalzes mufste erst durch Versuche eine tabellarische Übersicht gewonnen werden; nach der Tabelle wurde dann ebenfalls ein Diagramm gezeichnet.

Für das Disalz wurden keine besonderen Versuche über die Leitfähigkeit gemacht, denn die Gesamtleitfähigkeit ist bekanntlich die Summe aus den Leitfähigkeiten des Anions und des Kations, und diese Einzelleitfähigkeiten sind wieder proportional den Beweglichkeiten. Es ist klar, dafs die Beweglichkeit des einfachen Chlor-Anions eine ungleich gröfsere ist als die des komplizierten Kations und somit der gröfsere Teil der Leitfähigkeit auf das Chlor entfällt. Zieht man noch in Betracht, dafs in dem grofsen Malachitgrünkation der Unterschied von 1 Wasserstoffatom zwischen Monosalz und Disalzkation für die Beweglichkeit kaum in Betracht kommt, so wird man kaum einen Fehler machen, wenn man die Leitfähigkeit des Disalzkations wegen der doppelten elektrischen Ladung gleich der doppelten des Monosalzkations und somit die Gesamtleitfähigkeit gleich der doppelten Leitfähigkeit des Monosalzes derselben Konzentration setzt. Die Lösungen des Monosalzes wurden erhalten durch Versetzen des Malachitgrüncarbinols[1]) mit der entsprechenden Menge

[1]) Das Malachitgrüncarbinol wurde auf folgende Weise dargestellt: ca. 50 g des käuflichen Malachitgrüns (Oxalat- oder Chlorzinkdoppelsalz) wurden fein gepulvert in 1 Liter Wasser gelöst und kalt mit einem Überschufs von Natronlauge versetzt. Dadurch wird die Farbbase schmutzig grün ausgefällt. Sie lagert sich rasch in die (farblose) weifse Pseudobase (Carbinol) um. Der Niederschlag wurde auf einer grofsen Nutsche gesammelt, zuerst mit alkalischem und schliefslich mit reinem heifsen Wasser gewaschen, wobei er gewöhnlich etwas zusammenbackte. Dann wurde im Trockenkasten bei ca. 150° getrocknet. Es entstand eine kirschrote Schmelze, welche nach dem Erkalten aus Ligroin in kleineren Portionen umkristallisiert wurde. Beim Abfiltrieren wurde mit der dreifachen Menge der Mutterlauge ausgewaschen, dann auf Ton abgepreſst. Diese Operation wurde ca. dreimal wiederholt, schliefslich im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Natronkalk (um Kohlensäure fernzuhalten) getrocknet. Es wurde ein fast weifses Produkt erhalten vom Smp. 319–320. Die Analyse ergab: 79,87 % C (ber.: 79,71 %), 7,80 % H (ber.: 7,57 %).

Salzsäure. Es ist zweckmäfsig, die Salzsäure nicht zu verdünnt anzuwenden, weil sonst das Carbinol nur schwierig vollständig gelöst wird, jedoch auch nicht so konzentriert, dafs beim Erwärmen auf dem Wasserbad Salzsäure weggehen könnte. Es wurde z. B. 0,8991 g Carbinol in 26,0 ccm Salzsäure 0,1 n (= 1 Äquivalent) aufgelöst und hernach mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es ist dann die Konzentration $c = \frac{8{,}991}{346{,}3} = 0{,}02596 \frac{\text{mol}}{\text{Liter}}$. Die spez. Leitfähigkeit war $k = 0{,}002305$. Eine zweite Lösung mit 1 Äquivalent Salzsäure ergab für $c = 0{,}2339$, $k = 0{,}002087$. Weitere Werte wurden durch entsprechende Verdünnung aus diesen beiden Lösungen erhalten. In der folgenden Tabelle sind einige zusammengestellt.

Tabelle 42.

$c =$	0,00585	0,00649	0,00789	0,01169	0,01298
$k_{25°} =$	605	685	770	1120	1230
$c =$	0,01753	0,02339	0,02596		
$k_{25°} =$	1600	2087	$2305 \cdot 10^{-6}$		

Die Kurve ist eine annähernd gerade Linie und sehr schwach konkav gegen die Abszisse gekrümmt. Alle Messungen wurden vorgenommen bei 25° in einem Thermostaten. Die Lösungen zeigten schon kurze Zeit (ca. 10 Min.) nach dem Einbringen in den Thermostaten konstante Leitfähigkeit, wie folgende Tabelle für eine 0,02596 molare Lösung zeigt, deren Temperatur zuerst 17° betrug, als sie in den Thermostaten von 25° eingesetzt wurde. Es war zur Zeit:

$t =$	0	1	2	3	4 Min.
$k =$	0,00175	0,00200	0,00211	0,00216	0,00219
$t =$	5	10	15	50 Minuten.	
$k =$	0,00222	0,00225	0,00225	0,00225.	

Das rasche Konstantwerden der Leitfähigkeit, sowie der Betrag der Änderung zeigt, dafs es sich hier nur um die mit jeder Temperatursteigerung verbundene Zunahme handelt,

nicht etwa um ein eigentliches Zeitphänomen, das auf die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes schliefsen liefse. Das letztere ist der Fall bei Lösungen, welche mehr als 1 Äquivalent Säure enthalten, die jedoch nicht in ihrer Gesamtheit als Salz vorliegt, sondern sich zum Teil frei mit Monosalz und Disalz in einem Gleichgewichtszustande befindet, von dem noch weiter die Rede sein wird. Da das Gleichgewicht für jede Temperatur anders ist, so kommt beim Verbringen einer derartigen Lösung von 17° in einen Thermostaten von 25° zu der durch Temperatursteigerung gegebenen Leitfähigkeitszunahme noch eine Vermehrung, die durch die Einstellung des neuen Gleichgewichts bedingt ist. Eine 0,01191 molare Lösung mit 1,5 Äquivalent Salzsäure von 17° auf 25° gebracht, zeigte folgende zeitliche Änderung der Leitfähigkeit. Es war nach

t =	0	1	1,7	2,4	5,1 Min.
k =	0,002112	0,002341	0,002406	0,002508	0,002538
t =	14	18	26	46	60 Min.
k =	0,002612	0,0002623	0,002634	0,002644	0,002650.

Eine andere 0,02193 molare Lösung mit 2 Äquivalent Salzsäure zeigte nach

t =	0	2,5	3,5	5	6,5	8	10 Min.
$10^6 \cdot k$ =	6126	6401	6583	6771	6852	6906	6962
	13	15	21,5	30	36	41	85 Min.
$10^6 \cdot k$ =	7019	7061	7147	7204	7233	7248	7291.

Diese Lösungen erreichten somit viel später den endgiltigen Betrag ihrer Leitfähigkeit, als die mit nur 1 Äquivalent Salzsäure auf 1 mol Carbinol. Es war deshalb darauf zu achten, dafs Lösungen mit mehr als 1 Äquivalent Salzsäure bei dem Gebrauch für Leitfähigkeitsversuche sich auch wirklich im Gleichgewicht befanden. Sie wurden deshalb stets etwa 1 bis $1 \cdot {}^1/_2$ Stunden vorher im Thermostaten auf der Versuchstemperatur 25° gehalten.

Gleichgewicht zwischen Monosalz, Disalz und Salzsäure.

Die einfachste Annahme, die man nun über die Reaktion zwischen Carbinol und Salzsäure machen kann, ist die, dafs sich zuerst quantitativ Monosalz bildet und dieses dann mit der noch verfügbaren Salzsäure sich unvollständig mit mefsbarer Geschwindigkeit zu Disalz verbindet nach der Formel:

$$\text{Monosalz} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Disalz}.$$

Ist diese Annahme richtig, so mufs bei jeder im Gleichgewicht befindlichen Lösung der Ausdruck

$$\frac{[\text{Monosalz}] \cdot [\text{Salzsäure}]}{[\text{Disalz}]} = K$$

einen konstanten Wert besitzen. Der Betrag dieser Konstanten wurde nun auf zweierlei Weise zu ermitteln versucht.

Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten.

a) Indirekte Bestimmung der freien Salzsäure.

Das erste Verfahren gipfelte darin, rein experimentell die freie, nicht als Disalz oder Monosalz gebundene Salzsäure zu bestimmen. Die Konzentration dieser freien Säure soll immer mit f bezeichnet werden. Dem Verfahren liegt folgende Überlegung zugrunde:

In einer Lösung aus Carbinol + überschüssiger Salzsäure habe sich Gleichgewicht eingestellt. Giebt man zu der Lösung starke Salzsäure (c), so nimmt die Leitfähigkeit, die unmittelbar nach der Zugabe gemessen wurde, langsam ab: Es wird Salzsäure als Disalz gebunden. Gibt man aber statt Salzsäure Wasser zu, so beobachtet man Zunahme der im ersten Augenblick gemessenen Leitfähigkeit: Es wird Disalz gespalten in Monosalz und Salzsäure, welch letztere wegen der gröfseren Beweglichkeit des Wasserstoffions besser leitet. Zwischen diesen Extremen: Wasser ($[\text{HCl}] = 0$) und $[\text{HCl}] = c$ mufs es nun eine Salzsäure von der Konzentration x geben, bei deren Zusatz kein Zeitphänomen einsetzt, d. h. die zur

Zeit $t = 0$ im ersten Augenblick (wenn die Mischung hergestellt ist) gefundene Leitfähigkeit sich nicht mehr mit der Zeit ändert.

In der ursprünglichen Lösung sei nun im Gleichgewicht in Lösung

a g mol Monosalz, b g mol Disalz und f g mol HCl.

Unter der Annahme der Reaktionsgleichung

$$\text{Monosalz} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Disalz}$$

mufs dann sein

$$\frac{a \cdot f}{b} = k$$

v 1 ccm dieser in Gleichgewicht befindlichen Lösung werden mit v 2 ccm HCl von der Konzentration x versetzt. Es tritt kein Zeitphänomen ein, also ist das Gleichgewicht durch den Zusatz nicht verschoben worden.

Beweis: Nach Zusatz der Säure ist in der neuen Lösung

$$[\text{Monosalz}] = a \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2}; \quad [\text{Disalz}] = b \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2};$$

$$[\text{frei HCl}] = f \frac{v_1}{v_1 + y_2} + x \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Diese Konzentrationen müssen im ersten Augenblick schon im Gleichgewicht sein, d. h. es mufs die Beziehung bestehen

$$\frac{a \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2} \left[\frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdot x + \frac{v_1}{v_1 + v_2} \cdot f \right]}{\frac{v_1}{v_1 + v_2} \cdot b} = K = \frac{a \cdot f}{b}$$

oder $$\frac{v}{v_1 + v} \cdot x + \frac{v_1}{v_1 + v_2} f = f; \quad v_2 \cdot x + v_1 f = v_1 f + v_2 f$$

schliefslich $$x = f.$$

Es ist nun klar, dafs man nicht Salzsäure aller möglichen Konzentrationen herstellt, um durch zahlreiche Versuche endlich die zu finden, deren Zusatz kein Zeitphänomen hervorruft, sondern man verfährt indirekt, indem man Interpolation anwendet

Ein beliebiges, aber bei allen Versuchen gleiches Volumen der ursprünglichen Lösung (bereitet aus A g mol Carbinol

und B g mol HCl pro 1 Liter) wird mit einem ebenfalls beliebigen aber bei allen Versuchen gleichen Volumen Salzsäure der Konzentrationen 0 (Wasser) — 0,1 in passender Variation versetzt. Auf diese Weise erhält man vergleichbare Werte der Leitfähigkeitsänderung $d = k_{t_0} - k_{t_\infty}$. Dieser Wert ist für $c = 0$ negativ, wird mit wachsendem c, durch Null gehend positiv. Man trägt in ein Diagramm die verschiedenen c-Werte als Abszissen, die zugehörigen d-Werte als Koordinaten ein, und findet durch Intrapolation x als Schnittpunkt der Kurve mit der C-Achse. Die Resultate dieser Versuche sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Eine 0,02402 molare Lösung mit $1^1/_4$ Äquivalent HCl (0,8319 g Carbinol pro 100 ccm + 30,03 ccm HCl 0,1 n). Davon wurden je 10 ccm mit 10 ccm Säure (beide im Thermostaten vorgewärmt) versetzt und die Leitfähigkeitsänderung gemessen. Es ergab sich bei

Tabelle 43.

Zusatz von HCl	(Wasser) 0,0	0,0005	0,001	0,0015	0,003	0,005 n.
k_0	182,4	195,4	199,2	210,4	237,4	$276{,}3 \cdot 10^{-5}$
k_∞	187,2	196,5	198,4	205,9	226,2	$252{,}3 \cdot 10^{-5}$
d	— 4,8	— 1,1	+ 0,8	+ 4,5	+ 11,2	$+ 24 \cdot 10^{-5}$

daraus x = 0,00085

Tabelle 44.

2. Eine 0,01191 molare Lösung mit $1^1/_2$ Äquivalent HCl

Zusatz von HCl	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	0,001	0,001
$10^5 \cdot k_0$	194,3	137,9	138,6	139,2	138,8	154,3	153,7
$10^5 \cdot k_\infty$	210,8	143,8	144,3	146,4	145,4	158,4	155,1
$10^5 \cdot d$	—16,5	—5,9	— 5,7	—7,2	—6,6	—4,1	—1,4

Zusatz von HCl	0,0017	0,002	—	0,003	0,004	0,005	0,01
$10^5 \cdot k_0$	167,4	176,7	175,9	193,1	212,5	230,7	331,2
$10^5 \cdot k_\infty$	167,4	174,1	174,6	188,7	204,1	219,0	299,5
$10^5 \cdot d$	0	+ 2,6	1,3	4,4	8,4	11,7	31,7

daraus x = 0,00170

Tabelle 45.

3. Eine 0,02113 molare Lösung mit 2 Äquivalenten HCl

Zusatz von HCl bzw. ag	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O	0,0015	0,003	0,0035	0,005
$10^5 \cdot k_0$	377,3	371,5	375,4	376,2	408,4	428,8	438,3	468,5
$10^5 \cdot k_\infty$	396,9	392,3	392,1	398,2	418,9	435,0	442,4	470,8
$10^5 \cdot d$	−19,6	−20,8	−16,7	−22,0	−10,5	−6,2	−4,1	−2,3

Zusatz von HCl bzw. ag	0,005	0,007	0,00705	0,0085	0,0085	0,01	0,01 n
$10^5 \cdot k_0$	466,1	505,9	506,0	532,3	538,8	564,2	569,1
$10^5 \cdot k_\infty$	465,3	497,7	497,8	519,4	522,4	541,9	547,3
$10^5 \cdot d$	+ 0,8	+ 8,2	8,2	12,9	16,4	22,3	21,8

daraus $x = 0{,}00485$

Trägt man die drei Kurven in ein einziges Diagramm ein, so ergibt sich folgendes Bild: Tabelle 43 gibt die steilste Kurve, Tabelle 44 ziemlich flacher, die Kurve 45 läuft 44 nahezu parallel. Eine einfache zahlenmäfsige Beziehung etwa wie zwischen den Äquivalenten überschüssiger Salzsäure: $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 kann zwischen den 3 x-Werten natürlich schon deshalb nicht bestehen, weil die Carbinolkonzentrationen variiert sind. Die Genauigkeit, mit der sich die Menge der freien Salzsäure auf diese Weise bestimmen läfst, erwies sich übrigens kaum so grofs, als erwartet war, wiewohl sich die einzelnen Schwankungen durch Verdichten der Experimente bis zu einem gewissen Grad eliminieren liefsen. Die Interpolation ist aber immerhin mit einiger Willkür behaftet.

Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich aus diesen Versuchen folgendermafsen:

1. Versuch I: [Carbinol] $= a = 0{,}02402$ mol/Liter
   [ursprüngliche HCl] $= 0{,}03003$
   [überschüssige HCl] $= b = 0{,}00601$

Reaktion: Monosalz + HCl $\rightleftarrows$ Disalz.

Im Gleichgewicht sei gebildet: x mol/Liter Disalz.

Daher tatsächlich [freie HCl] $= b - x = f = 0{,}00085$.

Hieraus: $[x] = b - f = 0{,}00601 - 0{,}00085 = 0{,}00516$.

[Monosalz] $= a - x = 0{,}01886$.

Nach dem Massenwirkungsgesetz mufs nun sein

$$\frac{[\text{Monosalz}]\cdot[\text{HCl}]}{[\text{Disalz}]} = k = \frac{(a-x)\cdot f}{x} = \frac{0{,}01886\cdot 0{,}00085}{0{,}00516}$$

$$= 3{,}107\cdot 10^{-3}.$$

2. Versuch II ergibt auf dieselbe Weise berechnet

$$k = 3{,}042\cdot 10^{-3}$$

also in guter Übereinstimmung mit Versuch I, dagegen liefert sonderbarer Weise

3. Versuch III einen ziemlich abweichenden Wert

$$k = 1{,}38\cdot 10^{-3}.$$

b) Bestimmung des Gleichgewichts aus der spez. Leitfähigkeit.

Die nur teilweise Konstanz der drei Werte läfst es zweifelhaft erscheinen, ob die Reaktion nach der angenommenen Weise verläuft, doch war es auch möglich, dafs ein Versuchsfehler die Abweichung des dritten Versuches bedingte. Bei der Kompliziertheit der Reaktion kommt aufserdem noch eine andere Möglichkeit in Betracht: Es kann nämlich sein, dafs, im Gegensatz zu der obigen Ableitung die Reaktionsgleichungen sich derart kombinieren, dafs das Volumen nicht herausfällt. In diesem Fall wäre der oben gezogene Schlufs unzulässig; denn dann würde die Salzsäure, bei deren Zusatz sich die Leitfähigkeit nicht ändert, eine andere Konzentration haben, als die vorher vorhandene freie Salzsäure. (Eben wegen der mit dem Zusatz der Salzsäure verbundenen Volumänderung). Es wurde deshalb versucht, die Gleichgewichtskonstante auch auf andere Weise zu ermitteln, nämlich durch Berechnung aus den Leitfähigkeitswerten verschiedener Systeme: Carbinol + Salzsäure, unter Zugrundelegung der experimentell bestimmten Leitfähigkeitskurve des Monosalzes und der Salzsäure, indem die k-Werte aus dem entsprechenden Diagramm entnommen wurden. Die Leitfähigkeit des Disalzes wurde, wie bereits oben erwähnt, gleich der zweifachen entsprechenden Monosalzleitfähigkeit gesetzt.

Es war dabei fraglich, ob sich die Leitfähigkeit eines

derartigen Systems auch wirklich additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Elektrolyte berechnen läfst. Im allgemeinen ist dies der Fall, doch sind auch Fälle bekannt, in denen die gemessene Leitfähigkeit von der additiv berechneten abweicht (Schwefelsäure-Kaliumsulfat), was auf eine gegenseitige Beeinflussung teils der Dissoziation, teils der Beweglichkeit der Ionen zurückzuführen ist.

Die nebenstehende Tabelle enthält nun eine Zusammenstellung gefundener und additiv berechneter Leitfähigkeiten von Lösungen: Carbinol + 1 Äquivalent HCl 0,1 n. Davon wurde je 20 ccm versetzt mit v ccm HCl 0,1 n. Es sei nun

a = [Monosalz]; b = [überschüssige HCl], berechnet auf das Gesamtvolumen, l_a und l_b die entsprechenden Leitfähigkeiten. Die Werte unter l_a und l_b exper. sind durch Extrapolation auf die Zeit t = 0 gefunden, da beim Vermischen sofort Zeitphänomen einsetzt.

Tabelle 46.

v	[Monosalz = a]	[HCl] = b	$l_a \cdot 10^5$	$l_b \cdot 10^5$	$l_a + l_b$ berechn.	$l_a + l_b$ experim.	weniger gefd. um	% Diff.
3	$\frac{20}{23} \cdot 0{,}02596 = 0{,}02257$	$\frac{3}{23} \cdot 0{,}1 = 0{,}01304$	203	502	705	658	47	6,7
4,5	$\frac{20}{24{,}5} \cdot 0{,}02596 = 0{,}02119$	$\frac{4}{24{,}5} \cdot 0{,}1 = 0{,}01837$	191,3	731	922,3	846,1	76,2	8,3
4,5	$\frac{20}{24} \cdot 0{,}02339 = 0{,}01909$	$\frac{4{,}5}{24{,}5} \cdot 0{,}1 = 0{,}01837$	173,8	731	904,8	838,2	66,2	7,5
6,15	$\frac{20}{26{,}15} \cdot 0{,}02596 = 0{,}01985$	$\frac{6{,}15}{26{,}15} \cdot 0{,}1 = 0{,}02352$	180,1	927	1107	1032	75	6,8

Die experimentell gefundenen Leitfähigkeitswerte sind somit durchschnittlich um ca. $7^1/_2\%$ niedriger als die berechneten. Wie ist diese Differenz zu deuten?

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs Monosalz und Salzsäure sich momentan zu Disalz vereinigen, bis zu einem Gleichgewicht. Damit wäre natürlich vom ersten Augenblick an eine geringere Leitfähigkeit gegeben, als wenn zur Zeit $t = 0$ nur Monosalz und Salzsäure vorläge. Der zeitliche Leitfähigkeitsrückgang müfste dann auf Kosten eines sekundären Prozesses, etwa der Umlagerung in ein intermediäres Disalz, gesetzt werden.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die vorausgehenden Versuche gestaltet sich unter dieser Annahme folgendermafsen:

Es bedeutet

l_a und l_b die Leitfähigkeit von Monosalz und überschüssiger Salzsäure, l_{t_0} die durch Extrapolation für $t = 0$ experimentell gefundene Gesamtleitfähigkeit. Dann ist für

$t = 0$ die Differenz $l_a + l_b - l_t = 0$.

Ursprüngl. [Monosalz] $= a$; [HCl] $= b$.

Im Gleichgewicht [Monosalz] $= a - x$; [HCl] $= b - x$; Disalz $= x$, die Gesamtleitfähigkeit berechnet sich dann zu

$$l_0 = l_a \cdot \frac{a - x}{a} + l_b \cdot \frac{b - x}{b} + 2\, l_a \cdot \frac{x}{a}$$

$$= l_a \cdot l_a \cdot \frac{x}{a} + l_b - \frac{x}{b} \cdot l_b + 2\, l_a \cdot \frac{x}{a},$$

$$l_a + l_b - l_0 = l_b \cdot \frac{x}{b} - l_a \cdot \frac{x}{a} = x\, \frac{a\, l_b - b\, l_a}{a\, b},$$

$$x = \frac{a\, b\, (l_a + l_b - l_0)}{a\, l_b - b\, l_a}; \quad \frac{(a - x)\,(b - x)}{x} = K.$$

Unter Bezugnahme auf Tabelle 46 resultiert folgende

Tabelle 47.

v	a	b	$10^5 \cdot l_a$	$10^5 \cdot l_b$	$10^5 \cdot l_t$	x	K
3	0,02257	0,01304	203	502	658	0,00216	0,1028
4,5	0,02119	0,01837	191,3	731	846	0,002476	0,1173
4,5	0,01909	0,01837	173,8	731	838	0,001912	0,1479
6,15	0,01985	0,02352	180	907	1032	0,002476	0,1476

Auffallend ist, dafs die für Disalz (x) berechneten Werte keine grofsen Unterschiede aufweisen im Verhältnis zu der Variation der Salzsäure. Dagegen ist merkwürdigerweise z. B. das Verhältnis der x-Werte von (4) : (1) = *1,14* fast gleich dem Verhältnis der absoluten Salzsäurekonzentrationen: *1,18*. Da sich somit auf diese Weise keine befriedigende Erklärung der Differenz ergab, wurde sie als Leitfähigkeitsbeeinflussung gedeutet und zwar wurde gleichmäfsige Beeinflussung des Monosalzes und der Salzsäure angenommen. Kennt man nun die Leitfähigkeit l_{t_∞} eines im Gleichgewicht befindlichen Systems: Carbinol + Salzsäure, bezw. Monosalz + Salzsäure und die Leitfähigkeit l_{t_0} (experimentell durch Extrapolation gefunden) desselben Systems und bezeichnet man mit l′ die durch die gegenseitige Beeinflussung resultierenden Werte der Leitfähigkeit, so ist

$$l_a' : l_b' = l_a : l_b; \quad l_a' + l_b' = l_{t_0}$$

$$l_a' = \frac{(l_a' + l_b')\, l a}{l_a + l_b} = \frac{l_{t_0} \cdot l_a}{l_a + l_b}; \quad l_b' = \frac{l_{t_0} \cdot l_b}{l_a + l_b}$$

$$x = \frac{a b\,(l_a' + l_b' - l_{t_\infty})}{a l_a' - b l_a'} \text{ und wieder: } \frac{(a-x)(b-x)}{x} = K.$$

Es wurden auch einige solche Lösungen zur Berechnung zugezogen, für welche nur l_{t_∞}, dagegen kein l_{t_0}-Wert experimentell bestimmt war. Für diese Berechnungen wurden die l′-Werte einem Diagramm entnommen, welches mit Hilfe der Versuche hergestellt war, bei denen auch l_0 gemessen war.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der auf die angegebene Weise durchgeführten Berechnungen.

Tabelle 48.

Versuch	c	v	a	b	$l_a \cdot 10^5$	$l_a' \cdot 10^5$	$l_b \cdot 10^5$	$l_b' \cdot 10^5$	$l_{t_0} \cdot 10{,}5$	$l_{t_\infty} \cdot 10^5$	$x \cdot 10^5$	$K \cdot 10^4$
6	0,02596	3 + 5,2	0,02257	0,01304	203	184,3	502	483,7	658	504,7	544,6	238,6
36	„	5,2 + 4,5	0,02719	0,01837	191	175,5	731	670,6	846	638,9	751	197,8
68	0,02339	5,2 + 4,5	0,01909	„	174	161	731	677	838	624,5	552	267
7	0,02596	5,2 + 6,5	0,001985	0,02352	180	168	907	864	1032	763,8	949	153
Lösung 1	c = a	—	0,01832	0,00918	—	156,7	—	310	466,7	379	347,9	243,2
Lösung 3	—	—	0,01191	0,00597	—	107	—	240	347	264,8	263,4	117,7
Lösung 4	—	—	0,02193	0,02192	—	181	—	800	981	707,7	969	154,6
Lösung 4_2	—	—	„	„	—	„	—	„	„	729	893	188,7
Lösung 5	—	—	0,02400	0,00600	—	196	—	182	378	348	135,7	776

Tabelle 49.

	[Carbinol]	[Übersch. HCl] = b	[Freie HCl] = f exper.	[Disalz]	[Monosalz]	l_f	l_{Disalz}	$l_{Monosalz}$	l_∞ ber.	l_∞ gefd.	
I	0,02402	0,00600	0,00085	0,00516	0,01886	0,000356	0,001086	0,001704	0,003146	0,003430	10 % +
II	0,01191	0,00595	0,00170	0,00425	0,00766	0,000750	0,000910	0,000760	0,002420	0,002649	10 % +
III	0,02193	0,02193	0,00485	0,01708	0,00485	0,002057	0,003064	0,00053	0,005651	0,007304	+ 23 %

Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich daraus ein Mittelwert von ca. 0,02—0,024.

Es war nun von Interesse, auch die Schnittpunktsversuche (indirekte Bestimmung der freien Salzsäure), die ja ganz andere K-Werte ergeben hatten, darauf zu prüfen, wie die experimentell bestimmte Leitfähigkeit im Gleichgewicht mit dem Wert übereinstimmt, der sich aus der experimentell gefundenen freien Salzsäure berechnet. Die nebenstehende Tabelle 49 gibt eine Übersicht über diese drei Versuchsreihen.

Diese Differenzen sind ganz auffallend, um so mehr, als sie in umgekehrtem Sinne liegen, wie die aus den übrigen Versuchen berechneten. Dies würde darauf hindeuten, dafs in den Lösungen viel mehr Säure ungebunden vorhanden ist, als die Schnittpunktsversuche ergeben; andererseits würde selbst dann durch entsprechenden Säurezusatz das Gleichgewicht einer Lösung nicht verschoben, wenn die in der Lösung vorhandene freie Säure — dieselbe Konzentration, wie zugesetzte Säure, ist Bedingung — nicht nur mit Monosalz und Disalz, sondern auch (primär) mit Carbinol und Monosalz in einem Gleich-

gewichtsverhältnis stünde, d. h. in dem Fall, dafs das Monosalz stark hydrolysiert wäre. Es müfste denn sein, dafs, wie schon angedeutet, sich komplizierte Reaktionen derart superponieren, dafs das Volumen bei der rechnerischen Darstellung nicht herausfällt und dann das Ausbleiben des Zeitphänomens bei Zusatz von Säure bestimmter Konzentration nicht darauf schliefsen liefse, dafs die in der Lösung vorhandene freie Salzsäure dieselbe Konzentration besitzt. In diesem Falle könnte natürlich keine Übereinstimmung mit den Schnittpunktsversuchen bestehen. Es ist bis jetzt nicht gelungen, diesen Widerspruch aufzuklären.

c) Bestimmung des Gleichgewichts auf kryoskopischem Wege.

Zum Vergleich mit den aus der indirekten und der Leitfähigkeitsmethode gewonnenen Gleichgewichtskonstanten wurden auch einige kryoskopische Versuche ausgeführt.

Eine Lösung von 1,0079 g Carbinol in 26,77 ccm Salzsäure 0,2174 n ergab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,553°. Dieselbe Lösung auf die Hälfte verdünnt eine solche von 0,304°.

Die Lösung enthalte im Gleichgewicht, wenn [Carbinol] $= a$, [überschüssige HCl] $= b$,

x mol/Liter Disalz; $(a - x)$ mol Monosalz; $(b - x)$ mol HCl,

d. h. $3x + (a - x)\,2 + 2\,(b - x)$ osmotisch wirksame Teile, wenn die Dissoziation sämtlicher in Betracht kommender Elektrolyte als vollständig angenommen wird.

Es ist dann

$$a = \frac{1{,}0079 \cdot 1000}{346{,}3 \cdot 26{,}77} = 0{,}1087$$

$$\begin{aligned} [HCl] &= 0{,}2174 \\ -\,a &= 0{,}1087 \\ \hline [HCl] - a &= b = 0{,}1087. \end{aligned}$$

Da ferner die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers 1,85 beträgt, so mufste sich verhalten

$$[3x + 2\,(a - x) + 2\,(b - x)] : 1 = 0{,}553 : 1{,}85.$$

Oder $$2a + 2b - x = \frac{0{,}553}{1{,}85} = 0{,}2989 \qquad (47)$$

$$x = 29 + 26 - 0{,}2989 = 49 - 0{,}2989 = \textit{0,1360};$$

das ist eine Unmöglichkeit, da das Carbinol selbst nur a = 0,1087 beträgt.

Die Disalzbildung bedingt eine Abnahme der osmotisch wirksamen Teilprodukte. Da die Disalzbildung aber unmöglich so weit gehen kann, als es die letzte Rechnung erfordern würde, so mufs noch eine andere Ursache angenommen werden, durch welche ebenfalls Abnahme der Teilstücke bedingt ist, und diese Ursache liegt wohl in der unvollständigen Dissoziation des Monosalzes und des Disalzes. Nimmt man nun z. B. willkürlich den Dissoziationsgrad des Mono- und Disalzes gleichmäfsig zu je $^2/_3$, den der Salzsäure nahezu als vollständig an, so nimmt die obige Gleichung (47) folgende Form an:

$$3 \cdot \frac{2}{3}x + \frac{1}{3}x + \frac{2}{3} \cdot 2(a-x) + \frac{1}{3}(a-x) + 2(b-x) = 0{,}2989.$$

Daraus $$x = \frac{11\,a \cdot 3\,b}{4} = 0{,}0747.$$

Weiterhin ist dann

$$a - x = 0{,}0340 \qquad \frac{(a-x)(b-x)}{x} = k$$

$$b - x = 0{,}0340 \qquad \frac{0{,}0340 \cdot 0{,}0340}{0{,}0747} = k = \underline{\underline{0{,}01548.}}$$

Der zweite Versuch ergab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,304°. Nimmt man unter Berücksichtigung der Verdünnung den Dissoziationsgrad hier zu $^3/_4$ (anstatt zu $^2/_3$, also etwas gröfser) an, so ist im Gleichgewicht, wenn x mol/Liter Disalz gebildet und wieder Monosalz und Disalz gleich stark, die Salzsäure als vollständig dissoziiert betrachtet werden, die Anzahl der Teilstücke

$$\frac{3}{4}\,3 \cdot x + \frac{1}{4}x + \frac{3}{4}\,2(a-x) + \frac{1}{4}(a-x) + 2(b-x) = \frac{1 \cdot 0{,}304}{1{,}85}$$

$$\frac{7a + 8b - 4 \cdot 0{,}1643}{5} = x = 0{,}0316 \qquad a = 0{,}05478 \quad b = a$$

$$x = 0{,}03160$$

$$a - x = 0{,}02277 = b = x.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist

$$\frac{(a-x)(b-x)}{x} = k = \frac{(0{,}02277)^2}{0{,}0316} = 0{,}01641.$$

Die beiden k-Werte sind somit in guter Übereinstimmung. Es ist jedoch zu bemerken, dafs eine Änderung in der Annahme des Dissoziationsgrades eine beträchtliche Änderung des Wertes zur Folge hat. Würde man z B. im ersten Versuch den Dissoziationsgrad anstatt zu $^2/_3$ (67 %) zu $^3/_5$ (60 %) wählen, so ergibt sich

$$x = \frac{8a + 10b - 5 \cdot 0{,}2989}{7} = 0{,}0670$$

und damit

$$k = \frac{(a-x)^2}{x} = \frac{(0{,}0417)^2}{0{,}0670} = 0{,}02595.$$

Der aus diesen Versuchen gewonnene Mittelwert der Gleichgewichtskonstante ist unter den gemachten Annahmen in guter Übereinstimmung mit dem aus den Leitfähigkeitsversuchen gewonnenen Werte 0,02.

Trotzdem die nach verschiedener Methode gewonnenen Gleichgewichtskonstanten relativ gute Übereinstimmung zeigen, so deuten doch die früher erwähnten Unstimmigkeiten darauf hin, dafs der Mechanismus der Reaktion nicht so ganz einfach ist, als er hier zugrunde gelegt wurde, sondern noch irgend eine Komplikation hinzukommt, die in der Formulierung noch keinen Ausdruck gefunden hat. Vor allen Dingen macht sich der Mangel an Daten über Hydrolyse und Dissoziation bemerkbar.

Geschwindigkeit der Disalzbildung.

Neben den Versuchen über das Gleichgewicht zwischen Monosalz, Disalz und Salzsäure wurde noch auf mannigfache Weise versucht, einen Einblick in die Geschwindigkeit der Disalzbildung bzw. in den rückwärtigen Verlauf in die Zersetzung des Disalzes mittels Wasser zu gewinnen. Diese Versuche sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt. Da jedoch, wie bereits erwähnt, die Gleichgewichtskonstante nur unter gewissen Annahmen bestimmt werden konnte, ihr also eine

gewisse Unsicherheit anhaftet, andererseits für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aber die Kenntnis des Gleichgewichts unbedingt notwendig ist, so mufste auf eine exakte Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit verzichtet werden, zumal die Formeln ziemlich kompliziert sind und ihre Verifizierung infolgedessen aufserordentlich mühsam ist. Die Tabellen enthalten deshalb nur die objektiven Daten der einzelnen Versuche und die Berechnung der x-Werte unter Zugrundelegung der Gleichgewichtskonstanten 0,02 (x = Disalz).

Versuch 1.

Abgewogen 0,6343 g Carbinol; [Carb.] = 0,01832; [HCl] = 0,0275 Lösung 1 20 cm³ Lösung 1 + 4 cm³ HCl 0,1 n.

Die konstante Ausgangslösung enthält nach Berechnung, welche sich gründet auf Annahme von Leitfähigkeitsbeeinflussung im Endzustand k_∞ unter Benutzung der Kurve für Leitfähigkeit des Monosalzes entsprechender Konzentration.

Im Gleichgewicht ist

$$[\text{Disalz}] = x' = 0{,}003479;$$

$$[\text{Monosalz}] = a' = 0{,}01832 \mid = 0{,}01484;$$
$$- x' = 0{,}00348 \mid$$

$$[\text{HCl}] = 0{,}0275 \mid = 0{,}00570.$$
$$- 0{,}01832 \mid$$
$$- 0{,}00348 \mid$$

Nach Zusatz von 4 cm³ HCl 0,1 n:

Zur Zeit t_0:

$$[\text{Disalz}] = \frac{20 \cdot 0{,}003479}{24}; \quad [\text{Monosalz}] = \frac{20 \cdot 0{,}01484}{24};$$

$$[\text{HCl}] = \frac{20 \cdot 0{,}0057 + 4 \cdot 0{,}1}{24}$$

$X = 0{,}002899 \qquad a = 0{,}01237 \qquad b = 0{,}0214$

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = x neu gebildet! [Monosalz] = a — x [HCl] = f — x

$k_a' = 0{,}001085 \qquad k_b' = 0{,}00785.$

Berechnung von x aus der Gesamtleitfähigkeit

$$k_{t_x} = k \text{ (Disalz + Monosalz + HCl)}$$

$$k_{t_x} = \frac{2(X+x)}{a} k_a' + \frac{a-x}{a} k_a' + \frac{b-x}{b} k_b'$$

$$ab\,k_{t_x} = 2bXk_a' + 2bxk_a' + abk_a' - bxk_a' + abk_a' - axk_b'$$

$$x = \frac{ab\left(k_a' + k_b' + 2\frac{X}{a}k_a' - k_{t_x}\right)}{ak_b' - bk_a'} = ab(k_{t_0} - k_{t_x})$$

t =	2,2	4,6	9,8	19	26,3	31,9	59	74,3	109	277
x =	63	120	221	364	436	479	577	590	604	$610 \cdot 10^{-5}$

Geschwindigkeit der Disalzbildung

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(X+x)$$

$$= k_1\big((a-x)(b-x) - k(X+x)\big)$$

$$K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Versuch 2.

20 cm³ Lösung 1 (s. Vers. 1) + 2 cm³ HCl 0,1 n. [Carb.] = c = 0,01832; [HCl] = 0,0275.

Konstante Ausgangslösung nach direkter Berechnung im Gleichgewicht:

[Disalz] = x' = 0,003479; [Monosalz] = c − x' = a' = 0,01484;
[HCl] = 0,00570.

Nach Zusatz von 2 cm³ HCl 0,1 n:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = X = 0,003163; [Monosalz] = a = 0,0135;
[HCl] = b = 0,01427.

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = x; [Monosalz] = a − x; [HCl] = b − x.

$$x = \frac{ab(k_a' + k_b' - k_t)}{ak_b' - bk_a'} \qquad k_a' = 0{,}00172 \qquad k_b' = 0{,}00515.$$

t =	2,3	5,7	10,5	20,2	27,7	33,4	40,5	50,5	74,5	101,0
x =	19	58	111	186	222	240	258	275	285	$292 \cdot 10^{-5}$

Versuch 3.

20 cm³ Lösung 1 (s. Vers. 1) + 6 cm³ HCl 0,1 n. [Carb.] = c = 0,01832; [HCl] = b = 0,0275.

Konstante Ausgangslösung enthält nach direkter Berechnung im Gleichgewicht

[Disalz] = x′ = 0,00347; [Monosalz] = 0,01484;
[HCl] = 0,00570.

Nach Zusatz von 6 cm³ HCl 0,1 n:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = X — 0,002676; [Monosalz] = a = 0,01142;
[HCl] = b = 0,02476.

x = s. oben Vers. 1 $k_a' = 0{,}001012$ $k_b' = 0{,}00907$.

t =	4,5	8,6	16,5	22,5	30,5	41,0	50,0	62,0	92,5
x =	79	151	295	364	447	497	526	542	$598 \cdot 10^{-5}$.

Versuch 4.

20 cm³ Lösung 1 (s. Vers. 1) + 10 cm³ HCl 0,1 n. [Carb.] = c = 0,01832; [HCl] = 0,0275.

Konstante Ausgangslösung enthält nach direkter Berechnung im Gleichgewicht

[Disalz] = X′ = 0,003479; [Monosalz] = a = 0,01474;
[HCl] = b = 0,0057.

Nach Zusatz von 10 cm³ HCl:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = X = 0,002319; [Monosalz] = a = 0,00989;
[HCl] = b = 0,03713.

x = s. oben Vers. 1 $k_a' = 0{,}00090$ $k_b' = 0{,}01362$.

Geschwindigkeit der Disalzbildung bei diesen Versuchen wie bei Vers. 1.

t =	3,8	6,8	11,5	14,9	22,8	30,5	37,0	44,0	54,1	79,5	127
x =	123	199	283	348	464	532	562	587	591	613	— $\cdot 10^{-5}$.

Versuch 5.

[Carbinol] = c = 0,01191 [HCl] = 0,01788. Lösung 3.

20 cm³ daher Lösung 3 + 3,14 cm³ HCl 0,1 n.

Im Gleichgewicht enthält die konstante Ausgangslösung

[Disalz] = x′ = 0,002634, [Monosalz] = 0,00928;
[HCl] = 0,00334.

Nach Zusatz von 3,14 cm³ HCl:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = x = 0,002277; [Monosalz] = a = 0,008021;
[HCl] = b = 0,01646.

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = x; [Monosalz] = a — x; [HCl] = b — x

x = s. Vers. 1. $k_a' = 0{,}000755$ $k_b' = 0{,}00598$.

t =	2	3	6	10,5	15,5	16,5	23
$10^5 \cdot x$ =	37,1	40,9	70,6	152,2	185,7	193,1	237,6
t =	27,5	37,5	48	53,5	60,5	73,5	
$10^5 \cdot x$ =	267,4	308,2	330,5	345,4	356,5	360,2	

$\frac{dx}{df}$ = s. Vers. 1.

Versuch 6.

[Carbinol] = c = 0,02596 [HCl] = b 0,02596. Lösung 2.

20 cm³ Lösung 2 + 6,15 cm³ HCl 0,1.

Da die Lösung keinen Überschufs von CHl enthält, liegt quantitativ Monosalz vor.

Nach Angabe der 6,15 cm³ HCl:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = 0; [Monosalz] = a = c = 0,01985;
[HCl] = b′ = 0,03352.

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = x; [Monosalz] = a − x; [HCl] = b − x

x = s. Vers. 1. $k_a' = 0{,}001680$ $k_b' = 0{,}008642$.

t =	2,5	7,5	9	12	15,3	19,3	22,7
x =	120	287	340	432	506	594	640
t =	32	37	43	48	65	93	
x =	761	796	835	852	909	941 · 10^{-5}	

$\frac{dx}{df}$ = (s. Vers. 1) vereinfacht sich in diesem Fall und wird:

$= k_1 (a - x)(f - x) - k_2 x$

$= k_1 (a - x)(f - x) - K k_1 - x$ $\qquad \frac{k_2}{k_1} = K.$

$= k_1\big((a - x)(f - x) - K x\big)$

Versuch 7.

20 cm³ Lösung 2 + 3 cm³ HCl 0,1 n. [Carb.] = c = 0,02596 HCl = 0,02596.

Die Lösung enthält kein Disalz, da keine überschüssige HCl vorhanden, daher nach Zugabe der 3 cm³ HCl:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = 0; [Monosalz] = a = c′ = 0,02257; HCl = b′ = 0,01304

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = x; [Monosalz] = a − x; [HCl] = b − x.

x = s. Vers. 1. $k_a' = 0{,}001843$; $k'_b = 0{,}004738$

t =	3	5,5	8	12	19,5	27	35	48	53	67	82
x =	630,3	163	194	256	401	445	498	534	537	572	545·10^{-5}.

$\frac{dx}{dt}$ = s. Vers. 6.

Versuch 8.

20 cm³ Lösung 2 + 4,5 cm³ HCl 0,1 n. [Carb.] = c = 0,02119; [HCl] = 0,02596.

Die Lösung enthält kein Disalz, daher [Monosalz] = c = 0,02596. Nach Zugabe der 4,5 cm³ HCl:

Zur Zeit t_0:

$$[\text{Disalz}] = 0; \quad [\text{Monosalz}] = a = 0{,}02119;$$
$$[\text{HCl}] = f = 0{,}01837.$$

Zur Zeit t_x:

$$[\text{Disalz}] = x; \quad [\text{Monosalz}] = a = x; \quad [\text{HCl}] = f - x.$$

x = s. Vers. 1; $k_a' = 0{,}001753$; $k_f' = 0{,}006706$.

$t =$	2,8	4,5	5,5	9,5	13,2	19,5	30,5	41
$x =$	96	150	178	295	377	481	603	670

$t =$	48	52	54,5	63,5	7,25	81
$x =$	693	694	706	718	730	$734 \cdot 10^{-5}$.

$$\frac{dx}{dt} = \text{s. Vers. 6.}$$

Versuch 9.

$[\text{Carb.}] = c = 0{,}02339$; HCl = 0,02339; Lösung 6.

20 cm³ Lösung 6 + 4,5 cm³ HCl 0,1.

Die Lösung enthält kein Diasalz; es war $[\text{Monosalz}] = c = 0{,}02339$. Nach Zugabe von 4,5 cm³ HCl:

Zur Zeit $t = 0$:

$$[\text{Diasalz}] = 0; \quad [\text{Monosalz}] = a = 0{,}01909;$$
$$[\text{HCl}] = f = 0{,}01837.$$

Zur Zeit $t = x$:

$$[\text{Disalz}] = x; \quad [\text{Monosalz}] = a - x; \quad [\text{HCl}] = f - x.$$

x = s. Vers. 1; $k_a' = 0{,}001610$; $k_f' = 0{,}006772$.

$t =$	1,5	3,9	6,5	9,0	12,5	18,5	24,5
$x =$	66	145	261	299	367	478	566

$t =$	34,5	46,0	61,5	75,5	92,5	112,5
$x =$	650	699	731	745	746	749.

$$\frac{dx}{dt} = \text{s. Vers. 6.}$$

Versuch 10.

20 cm³ Lösung 3 + 20 cm³ Wasser. [Carb.] = c = 0,01191; [HCl] = 0,01788.

Die Lösung enthält im Gleichgewicht:

[Disalz] = X′ = 0,002634; [Monosalz] = Cl′ = 0,00928; [HCl] = f′ = 0,00334.

Nach Zugabe von 20 cm³ Wasser:

Zur Zeit t_0:

[Disalz] = X = 0,001317; [Monosalz] = a = 0,00464; [HCl] = f = 0,00167.

Zur Zeit t_x:

[Disalz] = X − x; [Monosalz] = a + x; [HCl] = f + x

wenn x die nach t_x Min. zersetzten mol Disalz bedeutet.

Aus der Leitfähigkeit berechnet sich analog, wie bei Vers. 1:

$$X = \frac{a f (k_{t_x} - k_{t_0})}{a k_f' - b k_a'}; \quad k_a' = 0{,}001085; \quad k_f' = 0{,}00780.$$

t =	2,2	4,6	9,8	19	26,3	31,9	59	74,3	109	277
x =	63	120	221	364	436	479	577	590	604	$610 \cdot 10^{-5}$.

Zerfall: $$\frac{dx}{dt} = k_2 (X - x) - k_1 (a + x)(b + x)$$

$$= k_2 (X - x) - \frac{k}{k_2} (a + x)(b + x).$$

Schlufswort.

Im letzten Kapitel ist ersichtlich gemacht, wie schwierig es ist, schon bei verhältnismäfsig einfachen Reaktionen in den inneren Zusammenhang der verschiedenen Vorgänge mathematisch einzudringen. Jedenfalls waren die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen unumgänglich notwendig, um dem Endziel näher zu kommen, welches darin gesehen wurde, eine zahlenmäfsige Beziehung zwischen Hydratationszustand und Farbcharakter zu ermitteln. Wenn es auch nicht gelungen ist, abschliefsende Beziehungen zu finden, so mag die Arbeit doch dazu beitragen, späteren Untersuchungen die Wege zu ebnen.

Lebenslauf.

Ich, Franz Grammling, wurde geboren am 8. September 1881 als Sohn des Gutsbesitzers Josef Anton Grammling in Weigental (Württemberg). Ich besuchte von 1888 bis 1891 die Volksschule in Oberkessach, von 1891 bis 1894 die Lateinschule in Neckarsulm, von 1894 bis 1896 die Lateinschule in Rottenburg a. N., von 1896 bis 1900 das humanistische Gymnasium in Rottweil a. N., von 1900 bis 1902 die Universität in Tübingen, von 1902 bis 1903 diente ich als Einjährig-Freiwilliger in München, von 1903 bis 1908 studierte ich an der Universität in München. Im Herbst 1908 machte ich mit Erfolg die Prüfungen für beschreibende Naturwissenschaften und Chemie.